

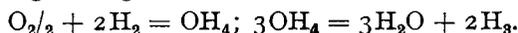
Die Farn-Sporen stellen also ein Material vor, aus dem die Reindarstellung der Cerotinsäure infolge der Abwesenheit ihrer nächsten Homologen und wegen ihres alleinigen Vorkommens in freiem Zustande⁴⁾ sehr erleichtert ist.

254. A. Bach: Über aktiven Wasserstoff.

[Aus dem Karpow-Institut für Chemie in Moskau.]

(Eingegangen am 18. Mai 1925.)

Der Entdecker des dreiatomigen Wasserstoffs, J. J. Thomson¹⁾, stellte fest, daß für das Auftreten dieser Wasserstoff-Modifikation in den Kanal-Strahlen die Anwesenheit von Sauerstoff maßgebend ist. Chemisch läßt sich dieser Zusammenhang dahin deuten, daß die Reaktion unter intermediärer Bildung einer labilen, wasserstoff-reichen Verbindung des Sauerstoffs vor sich geht. Bekanntlich entsteht Ozon bei der Oxydation des Phosphors nicht aus freien Sauerstoff-Atomen, die sich zu dreiatomigen Molekülen vereinigen, sondern aus einem primär gebildeten Peroxyd des Phosphors. Es ist wohl möglich, daß in ähnlicher Weise dreiatomiger Wasserstoff bei der Hydrierung des Sauerstoffs aus einem primär gebildeten Perhydrid entstehe. Als derartiges Zwischenprodukt kommt hier in erster Linie das hypothetische Wasserstoff-suboxyd oder Sauerstoff-perhydrid, OH_4 , in Betracht. Nun ist von J. J. Thomson²⁾ mittels der Kanalstrahlen-Methode eine Verbindung OH_4 , also eben das hypothetische Sauerstoff-perhydrid, aufgefunden worden. Man ist daher gewissermaßen zu der Annahme berechtigt, daß die Bildung des dreiatomigen Wasserstoffs durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



Die Existenzfähigkeit des Sauerstoff-perhydrids ist für mich deshalb von Interesse, weil ich³⁾ die Ansicht vertrete, daß an den gekoppelten, auf Kosten des Wassers verlaufenden Oxydo-Reduktions-Reaktionen sich aktive Moleküle $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{O} < \begin{matrix} \text{OH}' \\ \text{OH}' \end{matrix}$ und $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{O} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ beteiligen, die sich im Gleichgewicht miteinander und mit dem Rest des Wassers befinden. Erstere Molekülarart (Hydro-peroxyd-Hydrat) wirkt oxydierend, letztere (Sauerstoff-perhydrid) wirkt reduzierend. Die oxydative Seite der Reaktion wird durch Schwermetallsalze, die reduktive durch Platin-Metalle katalytisch beschleunigt. Die entsprechenden biologischen Katalysatoren sind die Peroxydase und die Perhydridase (Schardinger-Enzym).

In der Hoffnung, nähere Aufschlüsse über die angedeuteten Beziehungen zu gewinnen, führte ich zahlreiche Versuche über die Aktivierung des Wasserstoffs aus und gelangte dabei zu ganz unerwarteten Ergebnissen, über die im Nachstehenden kurz berichtet werden soll.

⁴⁾ Ein sehr kleiner Teil konnte in Esterform anwesend gewesen sein. Die Resultate der Untersuchung der übrigen Bestandteile der Farn-Sporen sollen in nächster Zeit an anderem Ort („Zeitschrift für physiologische Chemie“), veröffentlicht werden.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **89** (A), 1 [1903]. ²⁾ Proc. Roy. Soc. **101** (A), 290 [1922].

³⁾ Bio. Z. **31**, 446 [1911]; vergl. A. Bach, Oxydationsprozesse in der lebenden Substanz in Oppenheimers Handb. d. Biochemie, 1. Aufl., Ergänzungsband, S. 151 [1913].

Als einfachste Methode zur Darstellung von aktivem Wasserstoff gilt das Leiten von gewöhnlichem Wasserstoff über glühendes Platin oder Palladium, wodurch das herausströmende Gas die Fähigkeit gewinnt, bei Zimmertemperatur Reduktions-Reaktionen auszulösen, die es vor der Behandlung nicht bewirken kann. Am häufigsten wird zur Erkennung des aktiven Wasserstoffs die Hydrierung des Schwefels herangezogen. Schwärzt der über gepulverten Schwefel geleitete, vorher aktivierte Wasserstoff ein vorgelegtes Bleiacetat-Papier, so wird dies als Beweis für die Anwesenheit von dreiatomigem Wasserstoff angesehen. Dabei sind die gebildeten H_2S -Mengen sehr gering — sie reichen für dessen Nachweis, nicht aber für die quantitative Bestimmung aus.

Mir schien die äußerst empfindliche, quantitativen Messungen leicht zugängliche Reduktion der Nitrates zu Nitriten zur Untersuchung der Wasserstoff-Aktivierung viel geeigneter als die Hydrierung des Schwefels zu Schwefelwasserstoff. Sollte beim Hindurchleiten von 1 l aktiviertem Wasserstoff durch 5 ccm Natriumnitrat-Lösung nur 0.001 mg H_2 zur Wirkung kommen, so würden dabei etwa 0.006 mg N_2O_3 entstehen, eine Menge, die sich bequem und genau bestimmen läßt. Daß dreiatomiger Wasserstoff, welcher Schwefel hydriert, auch Nitrates zu Nitriten reduzieren würde, war kaum zu bezweifeln.

Dennoch ergaben mehrere unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuche mit Platin(-Netz) und Palladium (-Schwamm) stets unbefriedigende Resultate. Eine Reduktion von Nitrat zu Nitrit konnte überhaupt nicht festgestellt werden. Was die Hydrierung des Schwefels anbelangt, so wurde sie einige Male beobachtet und hörte dann völlig auf. Ich erhielt dabei den Eindruck, als ob für das Auftreten des Schwefelwasserstoffs eine zufällige Verunreinigung der von mir angewandten, bereits in Gebrauch gewesenen Metalle verantwortlich wäre. Die Versuche wurden im Juni des vorigen Jahres abgebrochen.

Vor einigen Monaten veröffentlichte F. Paneth⁴⁾ eine Untersuchung, in der die wichtige Beobachtung mitgeteilt wird, daß die Fähigkeit der Platin-Metalle, Wasserstoff zu aktivieren, mehr oder weniger schnell erschöpft wird. Er schreibt: „Ob sich unser Verfahren dazu eignet, H_2 in größeren Mengen darzustellen, können wir heute noch nicht sagen, da es uns nicht gelungen ist, durch längeren Betrieb ein und derselben Capillare entsprechend größere Mengen zu gewinnen. Frisch von der Platinschmelze bezogene und auch „ausgeruhte“ Capillaren gaben stets bessere Effekte als längere Zeit in Gebrauch befindliche. Es scheint uns, daß es sich hier um katalytische Einflüsse handelt, wie sie schon gelegentlich bei der Bildung von H_2 im Kanal-Strahl angenommen worden sind“.

Was ich für eine zufällige Verunreinigung meiner Metalle hielt, ist demnach eine normale Beimengung des Platins und des Palladiums, *conditio sine qua non* der Wasserstoff-Aktivierung. Diese Beimengung wird im Aktivierungs-Prozeß verbraucht und durch „Ausruhen“ der Metalle wieder hergestellt. Es schien mir von Interesse, diese Erscheinung näher kennen zu lernen.

Als ich eine Platin-Spirale aus frisch von der Platinschmelze bezogenem Draht im Wasserstoff-Strom erhitzte und das herausströmende Gas über

⁴⁾ Z. El. Ch. 30, 11, 504 [1924].

gepulverten Schwefel leitete, beobachtete ich, daß die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ziemlich bedeutend am Beginn, rasch abnimmt und nach 30–60 Min. zum Stillstand kommt. Weiteres, auch stundenlanges Erhitzen im Wasserstoff-Strom ergibt keine Spur Schwefelwasserstoff. Mehrtägiges Aufbewahren in Wasserstoff-Atmosphäre unter zeitweiligem Erhitzen auf etwa 800° ändert nichts am Resultat. Die Fähigkeit des Platins, Wasserstoff zu aktivieren, erscheint als völlig erloschen.

Unter der Annahme, daß für das Zustandekommen der Wasserstoff-Aktivierung die Mitwirkung von im Platin gelöstem bzw. gebundenem Sauerstoff erforderlich sei, versuchte ich, die Spirale anodisch vorzupolarisieren. Es zeigte sich tatsächlich, daß nach 20 Min. langer anodischer Behandlung in *n*-Schwefelsäure und sorgfältigem Auswaschen die Spirale wiederum Schwefelwasserstoff lieferte. Die kathodische Polarisation der erschöpften Spirale führte aber zu demselben Resultat. Der Sauerstoff hatte daher nichts mit der Regenerierung der Spirale zu schaffen. Es stellte sich ferner heraus, daß einfaches Eintauchen während 20 Min. in Schwefelsäure genügt, um die Fähigkeit der Spirale, Wasserstoff zu aktivieren, wieder herzustellen. Der Verdacht lag nahe, daß der dabei erhaltene Schwefelwasserstoff nicht der Hydrierung des vorgelegten Schwefels, sondern der Reduktion der vom Platin adsorbierten und fest zurückgehaltenen Schwefelsäure entstamme. Ein Kontrollversuch ohne Schwefel-Vorlage ergab, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Inzwischen wurde eine erschöpfte und dann 18 Tage an der freien Luft „ausgeruhte“ Spirale auf ihre Fähigkeit, beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom Schwefelwasserstoff ohne Schwefel-Vorlage zu liefern, untersucht. Zu meiner lebhaften Überraschung ergab der Versuch auch hier ein positives Resultat. Platin adsorbiert also nicht nur Schwefelsäure aus der Lösung, sondern auch Schwefel-Verbindungen (SO_2 , SH_2 usw.) aus der Luft und gibt diese beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom als Schwefelwasserstoff ab. Leiten des herausströmenden Wasserstoffs über gepulverten Schwefel ist ohne Einfluß auf das Resultat.

Es ist weiter gelungen, die „Ausruhe“-Periode des erschöpften Platins beträchtlich zu verkürzen. Wird eine Spirale aus frisch von der Platinschmelze bezogenem Draht durch Erhitzen im Wasserstoff-Strom völlig erschöpft und nach Erkalten mit einem Strom von Laboratoriums-Luft 10 Stdn. behandelt, so ergibt sie beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom ohne Schwefel-Vorlage wiederum ebensoviel Schwefelwasserstoff wie im ursprünglichen Zustande. Beim Behandeln mit sorgfältig gereinigter Luft liefert sie unter gleichen Bedingungen keine Spur Schwefelwasserstoff. Diese eigenartige Erschöpfung und Regenerierung läßt sich an ein und derselben Spirale beliebig wiederholen.

Ganz ähnliche Resultate wurden beim Hindurchsaugen von Wasserstoff durch beiderseits offene, 42 cm lange Platin-Capillaren erhalten. Der von mir bei den ersten Versuchen angewandte Palladium-Schwamm konnte ebenfalls in der oben angegebenen Weise wiederholt regeneriert und erschöpft werden.

Weder mit frischen, noch mit regenerierten Platin-Spiralen konnte unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine Reduktion von Nitrat zu Nitrit, von Methylenblau zu Leukobase oder von Wolframtrioxyd zu Wolframdioxyd erzielt werden.

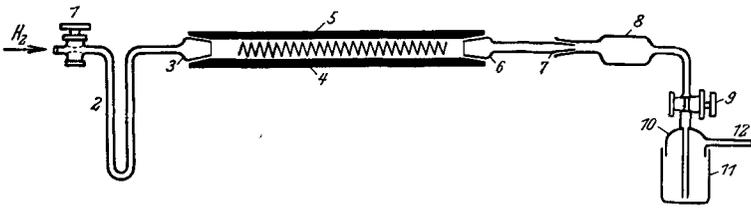


Fig. 1.

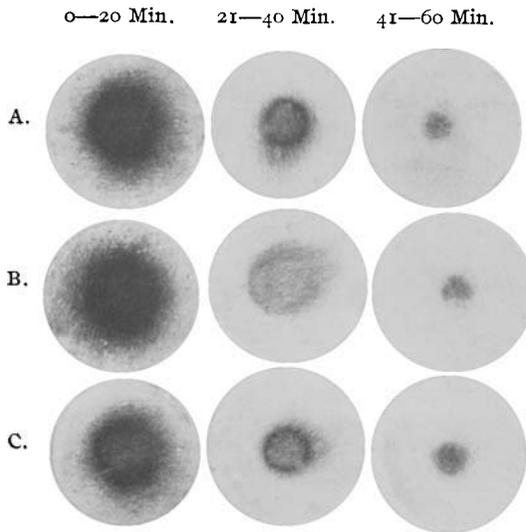


Fig. 2.

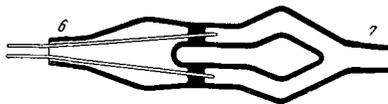


Fig. 3.

Zu Nr. 254, A. Bach: Über aktiven Wasserstoff, S. 1388—1393.

Die von mir bisher gemachten Erfahrungen lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

1. Frisch von der Platinschmelze bezogenes Platin enthält in adsorbiertem Zustande Schwefelverbindungen, die es beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom als Schwefelwasserstoff abgibt. Je nach den Versuchs-Bedingungen wird die Schwefelwasserstoff-Bildung in mehr oder weniger kurzer Zeit erschöpft.
2. Das Leiten des herausströmenden Wasserstoffs über gepulverten Schwefel vermehrt nicht die Menge des Schwefelwasserstoffs, welche vom frischen Metall abgegeben wird, und bewirkt keine Nachbildung von Schwefelwasserstoff, nachdem das Metall „ermüdet“ ist.
3. Durch Behandeln mit nicht gereinigter Laboratoriums-Luft erhält das „ermüdete“-Metall die Fähigkeit, Schwefelwasserstoff beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom abzugeben, wieder. Unter gleichen Bedingungen mit sorgfältig gereinigter Luft behandeltes Platin ergibt keine Spur Schwefelwasserstoff. Der Erscheinung des „Ausruhens“ liegt also die Adsorption von Schwefelverbindungen aus der Luft zugrunde.
4. Palladium (-Schwamm) verhält sich in dieser Hinsicht wie Platin.
5. Die Reduktion von Nitrat zu Nitrit, von Methylenblau zu Leukobase und von Wolframtrioxyd zu Wolframdioxyd konnte unter den von mir eingehaltenen Versuchs-Bedingungen nicht festgestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

Es wurden im ganzen mehr als 100 Versuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Stets wurden übereinstimmende Resultate erhalten unabhängig davon, ob die Versuche in Platin-, Quarz- oder Porzellan-Röhren ausgeführt wurden, ob der Wasserstoff als solcher oder nach Reinigung mit flüssiger Luft angewandt wurde. Der Kürze wegen sollen hier nur die Hauptmomente der Experimental-Untersuchung angegeben werden.

Die letzte Form der von mir angewandten Apparatur wird durch Abbildung (Fig. 1) veranschaulicht. Darin bedeutet 1 Hahn; 2 U-Rohr zum Eintauchen in flüssige Luft; 3 Schliff; 4 Porzellan-Rohr; 5 Platin-Spirale; 6 Schliff; 7 Schliff, 8 Erweiterung zur Aufnahme von Glas-Wolle und gepulvertem Schwefel; 9 Hahn; 10 Schliff; 11 leicht abnehmbares Gefäß, an dessen Boden das mit 10-proz. Bleiacetat-Lösung getränkte Reagens-Papier gebracht wird; 12 Ableitungs-Rohr. Der Wasserstoff-Strom tritt durch Hahn 1 ein, wird in 2 durch flüssige Luft von Beimengungen befreit, passiert den Apparat, trifft senkrecht das Reagens-Papier, was eine bessere Ausnutzung des Schwefelwasserstoffes ermöglicht, und tritt durch 12 aus.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus reiner Kalilauge unter Anwendung von Elektroden aus reinem Nickel dargestellt und im Glas-Behälter aufbewahrt. Als Sperr-Flüssigkeit diente destilliertes, ausgekochtes Wasser, dem zum Fernhalten von Bakterien 0.1 % Quecksilberchlorid zugesetzt wurde. Der Wasserstoff war frei von Schwefelverbindungen. Denn beim Hindurchleiten durch den Apparat bei Zimmertemperatur oder bei der Versuchstemperatur von 800—900°, für sich allein oder in Anwesenheit von einer vorher im Wasserstoff-Strom ausgeglühten Platin-Spirale ergab er keine Spur Schwefelwasserstoff. Letzterer trat nur unter streng bestimmten Bedingungen auf und konnte daher nicht von einer ständigen Beimengung des Wasserstoffs herrühren.

Da mir zur Zeit der ersten Versuche flüssige Luft nicht zur Verfügung stand, wurde der Wasserstoff in der Weise gereinigt, daß er zwei Waschflaschen mit alkalischem Permanganat, ein mit platinierterm Asbest beschicktes,

auf 600—700° erhitztes Porzellan-Rohr, ein U-Rohr mit Chlorcalcium und Natronkalk, einen Turm mit festem Kaliumhydroxyd und 4 Röhren mit Phosphorpentoxyd passierte. Diese Reinigung des Wasserstoffs bewirkte — wahrscheinlich infolge der Entfernung des Wasserdampfes — eine Verzögerung, aber keine Verminderung der Schwefelwasserstoff-Bildung. Die Reinigung mit flüssiger Luft hatte denselben Effekt.

Zum objektiven Vergleich der Versuchs-Ergebnisse wurden die durch Bleisulfid geschwärzten Reagens-Papiere zum Teil photographiert.

Nachdem durch vorausgehende, hier näher nicht zu beschreibende Versuche festgestellt worden war, daß Platin nicht nur Schwefelsäure aus ihrer Lösung, sondern auch Schwefelverbindungen aus der Luft adsorbiert und beim Erhitzen im Wasserstoff-Strom als Schwefelwasserstoff abgibt, wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Nach Beschickung der Erweiterung 8 des Apparates mit gepulvertem Schwefel zwischen Glaswolle wurde in das Porzellan-Rohr 4 eine Spirale aus noch nicht in Gebrauch gewesenem, 1 mm dickem und 1.2 m langem Platin-Draht gebracht und im elektrischen Ofen auf 800—900° unter Hindurchleiten von etwa 15 ccm Wasserstoff pro Minute erhitzt. Während mit feuchtem Wasserstoff die Bildung von Bleisulfid schon wenige Minuten nach Erreichung der erforderlichen Temperatur wahrnehmbar ist, setzte beim Trocknen des Wasserstoffs durch Abkühlung mit flüssiger Luft die Reaktion erst nach 10—15 Min. ein. Nach Verlauf von 20 Min. wurde Hahn 9 geschlossen, Gefäß 10 abgenommen, das geschwärzte Reagens-Papier durch ein frisches ersetzt und die Operation fortgeführt. In ähnlicher Weise wurden die Reagens-Papiere ausgewechselt, bis die Reaktion zum Stillstand kam, was etwa 1 Stde. in Anspruch nahm. Die photographische Abbildung der betreffenden Reagens-Papiere ist in Fig. 2, A wiedergegeben. Nach Aufhören der Schwefelwasserstoff-Bildung wurde noch 2 Stdn. unter Hindurchleiten von Wasserstoff erhitzt, ohne daß die mindeste Schwärzung des Reagens-Papiers eintrat.

2. Der Versuch wurde mit einer frischen, gleich großen Spirale aus demselben Draht-Vorrat unter gleichen Bedingungen, aber ohne Schwefel-Vorlage wiederholt. Natürlich wurde der entsprechende Teil des Apparates (7—11) sorgfältig gereinigt. Das Weglassen des Schwefels änderte anscheinend nichts an dem Resultat des Versuches. Die dabei erhaltenen geschwärzten Reagens-Papiere sind in Fig. 2, B abgebildet.

3. Nach Beendigung des obigen Versuchs wurde die Spirale im Apparat 6 Tage in Wasserstoff-Atmosphäre belassen, wobei täglich 1 Stde. unter Hindurchleiten von Wasserstoff auf 800° erhitzt wurde. Am 6. Tage wurde Schwefel in der Erweiterung 8 wieder vorgelegt. In keinem Falle wurde eine Spur Bleisulfid wahrgenommen.

4. Die Spirale wurde herausgenommen und bei Zimmertemperatur in einem Rohr mit einem Strom von nicht gereinigter Laboratoriums-Luft 10 Stdn. behandelt. Der Apparat blieb inzwischen mit Wasserstoff gefüllt. Die mit ungereinigter Luft behandelte Spirale wurde dann in das Porzellan-Rohr gebracht und in üblicher Weise im Wasserstoff-Strom, aber ohne Schwefel-Vorlage, erhitzt. Dabei fand wiederum eine beträchtliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. Die geschwärzten Reagens-Papiere sind in Fig. 2, C wiedergegeben. Selbstverständlich hängt hier die erhaltene H₂S-Menge von dem Grad der Verunreinigung der Luft und der Dauer der Behandlung ab.

5. Nach völliger Erschöpfung der Spirale wurde durch den Apparat während 10 Stdn. ein sorgfältig gereinigter Luftstrom hindurchgesaugt. Die Reinigung geschah in der Weise, daß die Luft durch ein 30 cm langes, mit Baumwolle gefülltes Rohr (zum Zurückhalten von Staub) und durch ein Lungesches, mit alkalischer Permanganat-Lösung beschicktes 10-Kugel-Rohr geleitet wurde. Dann wurde die Luft durch Wasserstoff verdrängt und der Heizstrom eingeschaltet. Beim Hindurchleiten von Wasserstoff während 2 Stdn. wurde keine Spur Schwefelwasserstoff erhalten.

6. Versuche 4 und 5 wurden nacheinander noch 2-mal mit demselben Erfolg wiederholt.

7. Zwei 42 cm lange Platin-Capillaren von 0.1 mm lichter Weite wurden in einen hohlen Glas-Stöpsel, der ein Y-Rohr trug, so eingeschmolzen, daß ihre oberen Enden in die Schenkel des letzteren herausragten (Fig. 3).

Mittels Schlifffen wurden die Capillaren in den Apparat bei 6 und 7 hineinge- paßt. Durch diese Capillaren wurde bei 800° Wasserstoff durchgesaugt, indem das Ableitungsrohr 12 mit der Wasserstrahl-Pumpe verbunden wurde. In ähnlicher Weise wie die Platin-Spiralen ergaben dabei die frischen Capillaren ohne Schwefel-Vorlage beträchtliche H₂S-Mengen. Nach etwa 1 Stde. wurden die Capillaren völlig erschöpft. Beim 10 Stdn. langen Durchsaugen von nicht gereinigter Laboratoriums-Luft erholten sie sich wieder, während reine Luft wirkungslos blieb. Auch diese Versuche wurden einige Male mit gleichem Erfolg wiederholt.

8. Der anfangs erwähnte, völlig unwirksame Palladium-Schwamm (8.5 g) wurde 10 Stdn. mit ungereinigter Luft behandelt und dann im Porzellan-Rohr des Apparates unter Hindurchleiten von Wasserstoff auf 800° erhitzt. Er ergab ohne Schwefel-Vorlage viel Schwefelwasserstoff und wurde erst nach 2 Stdn. langem Erhitzen im Wasserstoff-Strom völlig erschöpft. Kontroll-Versuche mit reiner Luft fielen negativ aus.

9. Eine regenerierte Platin-Spirale wurde erhitzt und der herausströmende Wasserstoff durch ein Gläschen, welches 5 ccm 5-proz. Natriumnitrat-Lösung enthielt, hindurchgeleitet. Das Gläschen befand sich in der Mitte des Gefäßes 11 unter dem Ableitungs-Rohr. Nach 1 Stde. wurde die Lösung auf die Anwesenheit von Nitrit mit dem H₂SO₄-Lungeschens Reagens geprüft. Es wurde eine vollkommen deutliche Rosa-Färbung erhalten, die colorimetrisch einem Gehalt von 0.0015 mg N₂O₃ entsprach. Ein Kontroll-Versuch mit reinem Wasser anstatt der Nitrat-Lösung ergab aber ebensoviel N₂O₃. Die Versuche wurden mehrfach und unter verschiedenen Bedingungen, aber stets mit dem gleichen Erfolg wiederholt. Platin scheint demnach aus der Luft Stickstoffoxyde zu adsorbieren. Insofern sie beim Erhitzen der Reduktion entgehen, erscheinen sie in dem herausströmenden Wasserstoff.

10. Ein ähnlicher Versuch wurde mit 5 ccm 0.01-proz. Methylenblau-Lösung anstatt der Nitrat-Lösung ausgeführt. Nach 1 Stde. langem Durchströmen des Wasserstoffs wurde keine Abschwächung der Blau-Färbung wahrgenommen. Bei anderen Versuchen wurden mit derselben Lösung getränkte Papiere auf den Boden des Gefäßes 11 gebracht. Auch hier fand keine Bleichung statt, nicht einmal in der Mitte, wo der Wasserstoff-Strom das Reagens-Papier traf.

11. Wolframtrioxyd wurde mit Wasser verrieben, mit der gelben Aufschwämmung wurde ein Papier getränkt und auf den Boden des Gefäßes 11 gebracht. Nach 1 Stde. langem Hindurchleiten von Wasserstoff über die regenerierte Spirale bei 800° war keine Blau-Färbung des Reagens-Papiers erkennbar.