

Chemie (VI. Band, 1854) einige Vergleichsbeispiele: Benzol C_6H_6 , oder Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$, oder Mononatriumphosphat $\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix} \bigg|_b PO_5$.

Ferner: Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 aq$ (Liebig, Handbuch d. Chemie, 791 [1843]).

Liegt nicht eine tiefe Tragik darin, daß Gerhardt seine typischen, einfachen Formeln nachher (in seinem großen Handbuch) gegen die damals gebräuchlichen (in Äquivalenten ausgedrückten) Formeln vertauschen mußte, sonst hätte, wie er selbst eingestand, „niemand mein Buch gekauft . . .“?

Die große Umwälzung, die Gerhardt in der chemischen Erkenntnistheorie angebahnt hatte, ließ sich aber durch solche (buchhändlerische) Rücksichtnahme nur unvollkommen hemmen. Seine Typentheorie wurde alsbald von einem August Kekulé schöpferisch zur chemischen Strukturlehre weiterentwickelt und durch die Benzoltheorie (1865) gekrönt. — Wie eigenartig und doch zwangsläufig die geistigen Entwicklungsreaktionen von einem Berzelius-Liebig — zu Gerhardt, Hofmann und zu Kekulé führen, belegen Kekulé's eigene Worte: „Ursprünglich Schüler von Liebig, war ich zum Schüler von Dumas, Gerhardt und Williamson geworden . . .“ Und wissen wir nicht von Gerhardt, daß er seinerseits in den Jahren 1836—1837 Liebigs Schüler im Gießener Laboratorium war? Die Kette der Entwicklung führt vom Benzolring rückwärts durch die Vergangenheit bis zum ersten zusammengesetzten Radikal eines Wöhler und Liebig. Und so wurde wahr das Wort des Altmeisters Berzelius, der 1832 dieses Benzoylradikal „ . . . als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen (organischen) Chemie“ bezeichnete. [A. 42.]

Guignet-Cellulose aus Holzzellstoffen und Holz.

Von Prof. Dr. C. G. SCHWALBE und
cand. chem. WERNER LANGE, Eberswalde.

(Eingeg. 10. April 1926.)

Im Jahre 1889 hat Guignet¹⁾ gezeigt, daß man durch Behandlung von Baumwollcellulose mit 62 % iger Schwefelsäure eine kolloide Lösung der Cellulose herstellen kann, die durch Zugabe von Elektrolyten ausflockt. Auch in trockenem Zustande bewahrt sie die Eigenschaft, kolloid in Lösung zu gehen. Eine nähere Untersuchung der Guignet-Cellulose haben Schwalbe und Schulz²⁾ durchgeführt.

Guignet-Cellulosen aus Holzzellstoffen sind bisher noch nicht hergestellt worden. Wir haben diesen Guignet-Holzzellstoff, wie wir die Einwirkungsprodukte 62 % iger Schwefelsäure auf Holzzellstoffe nennen wollen, gelegentlich einer Studie über Ligninbestimmung etwas näher untersucht.

Bei der Herstellung befolgten wir zunächst die von Schwalbe und Schulz gegebene Vorschrift, nach der auf 1 g Baumwollcellulose etwa 17 ccm Schwefelsäure kommen. Später haben wir gefunden, daß man mit der Säuremenge weit zurückgehen kann, und das Verhältnis von 1 g Zellstoff auf etwa 7 ccm Schwefelsäure noch zu günstigen Ergebnissen führt. Auch mit einem Verhältnis von 1:4 kann man noch den Guignet-Effekt erzielen. Für die Herstellung des Guignet-Holzzellstoffes erwies sich schließlich folgende Vorschrift als die zweckmäßigste:

¹⁾ Guignet, C. r. 108, 1258 [1889].

²⁾ Schwalbe und Schulz, Z. ang. Ch. 26, 499 ff. [1913] und Diss. Darmstadt 1911.

Ein Gramm lufttrockener, feingeraspelter Holzzellstoff wird mit 7 ccm Schwefelsäure (62,53 %) übergossen, durchgeknetet und das Ganze 5 Stunden bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Durcharbeiten zwecks gleichmäßiger Verteilung der geringen Schwefelsäuremengen sich selbst überlassen. Es bildet sich eine transparente, gelatinöse Masse. Eine Verlängerung der Hydrolysierzeit ist nicht zweckmäßig, weil dann der Guignet-Holzzellstoff mit Wasser nicht mehr ausfällt, da er zu Traubenzucker abgebaut wird. Zur Ausfällung der kolloid gelösten Cellulose gibt man etwa 15—20 ccm destilliertes Wasser hinzu. arbeitet gut durch und filtriert durch ein gewöhnliches Papierfilter. Wendet man so kleine Wassermengen an, so kann man den Guignet-Holzzellstoff ohne Substanzverluste filtrieren. Er wird bis zur Schwefelsäurefreiheit des Filtrates mit heißem destilliertem Wasser gewaschen wozu einige Stunden erforderlich sind. Dann ergibt auch die Vohl'sche Probe (Schmelzen der Guignet-Cellulose mit metallischem Natrium, Lösen der Schmelze in Wasser, Schwärzung von blankem Silberblech bei Gegenwart von Schwefel) völlige Schwefelfreiheit. Die Darstellung des Guignet-Holzzellstoffes führt man zweckmäßig in geschlossenem Gefäß aus, um eine Wasseranziehung der Schwefelsäure zu vermeiden, die bei so geringen Mengen schon von Einfluß auf die Konzentration wäre.

Den Guignet-Holzzellstoff haben wir nicht nur mit Wasser, sondern ebenso gut mit Alkohol oder Äther aus der Schwefelsäurelösung fällen können. Er zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Guignet-Baumwollcellulose. Die kolloide Lösung in Wasser läßt sich durch Elektrolyte ausfällen. Die Lösung sieht im durchfallenden Lichte gelb-orange aus, im auffallenden weiß. Der Guignet-Holzzellstoff färbt sich mit Chlorzinkjodlösung rotviolett an mit Jodjodkalium tritt nur bei Gegenwart von Schwefelsäure Violettfärbung ein.

Der Guignet-Holzzellstoff ist ein vollkommen reversibles Kolloid. Beim Trocknen an der Luft wird er gelblich, hornartig und hart. Mit Wasser löst er sich wieder zu milchigen Flüssigkeit unter Quellen auf. In frisch gefälltem Zustande ist er zu 95 % alkalilöslich. Will man die getrocknete, hornartige Substanz in 10 % iger Natronlauge lösen, so läßt man sie einige Zeit damit übergossen stehen. Dadurch weicht sie langsam auf und läßt sich dann zu Lösung anreiben. Es handelt sich hier um eine Veränderung der Oberfläche des Produktes. Sie trocknet ein, schrumpft und wird undurchlässig für Alkali. Der trockene Guignet-Holzzellstoff löst sich auch in Acetylgermisch. Man kann natürlich auch aus dem frisch gefällten Produkt das Wasser mit Eisessig verdrängen und dann acetylieren.

Wir haben den Guignet-Holzzellstoff auch quantitativ auf eine Reihe wichtiger Eigenschaften untersucht und die Ergebnisse in nachstehender Zahlentafel (s. S. 607) zusammengetragen. Auf 1 g Holzzellstoff kamen 7 ccm Schwefelsäure. Zum Vergleich sind die Werte, die seinerzeit Schwalbe und Schulz gefunden haben, mit aufgeführt, ebenso die Daten der Ausgangsmaterialien Schwalbe und Schulz benutzten Verbandwatte (auf 1 g Verbandwatte kamen 17 ccm Schwefelsäure). In Spalte 1 sind die Daten einer „sogenannten“ Standard-cellulose (reinste Form der Baumwollcellulose) angegeben. Wir benutzten gebleichten Sulfitzellstoff, der für Kunstseideherstellung bestimmt war. Er war praktisch ligninfrei. Zur quantitativen Analyse wurde das frisch gefällte Produkt benutzt, da nach oben Gesagtem zu befürchten war, daß durch Oberflächenveränderung die Reaktionsfähigkeit zurückging oder in intramolekulare Umlagerungen eintreten konnte. Zur Bestimmung der

Ausbeute wurde der auf dem Papierfilter ausgewaschene Guignet-Holzzellstoff in eine Platinschale gespült und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Tabelle 1.

	Standard-cellulose	Guignet-Baumwoll-cellulose	Holzzellstoff	Guignet-Holzzellstoff	Mittel
Ausbeute				95,35	
Alkalilöslichkeit					
NaOH $\left\{ \begin{array}{l} 16\% \text{ ig.} \\ 17,5\% \text{ ig.} \\ 10\% \text{ ig.} \end{array} \right.$	0,5—0,9		12,16	94,05 97,30	
Cellulosezahlen . .	0,25—0,32	70,1 2,78	0,23	0,44 0,38	0,41
Kupferzahlen . . . (korr.)	0,04—0,25	10,76	2,35	8,88 7,44	8,16
Hydrolysierzahlen (korr.)	3,03	7,26	5,92	13,40 15,90	14,65
Hydrolysierdifferenz	2,67	—3,5	3,57		6,49

Aus den vorstehend angegebenen Zahlen geht der große Unterschied der Präparate bezüglich der Alkalilöslichkeit und der Cellulosezahl hervor. Schulz hat allerdings die Alkalilöslichkeit von vorher bei 105° getrockneter Guignet-Baumwollcellulose bestimmt. Der Guignet-Holzzellstoff konnte indessen auch nach Trocknen an der Luft wieder fast vollkommen, d. h. zu 95 %, in 10%iger Natronlauge in Lösung gebracht werden. Während man bei der Guignet-Baumwollcellulose immerhin noch eine merkliche Quellung aus der sogenannten Cellulosezahl³⁾ ableiten kann, ist die Quellung beim Guignet-Holzzellstoff äußerst gering und unterscheidet sich kaum von der Cellulosezahl des Holzzellstoffes selbst, der zur Herstellung der Guignet-Cellulose gedient hatte.

Von Bedeutung für die Natur des Guignet-Holzzellstoffes ist das Reduktionsvermögen, die sogenannte Kupferzahl⁴⁾. Guignet selbst konnte bei wahrscheinlich nur qualitativer Prüfung seiner kolloiden Cellulose gar kein Reduktionsvermögen nachweisen. Die Bestimmung der Kupferzahl bei der Guignet-Baumwollcellulose wie beim Guignet-Holzzellstoff führte zu dem Schluß, daß eine Hydrolyse durch die 62%ige Schwefelsäure eingetreten ist; denn der Wert für die Kupferzahl wächst beim Holzzellstoff durch die Überführung in Guignet-Holzzellstoff von 2,35 auf 8,16 an. Der Wert für die Kupferzahl bei der Guignet-Baumwollcellulose ist noch beträchtlicher (10,76). Die Einwirkung der Schwefelsäure besteht also nicht allein in der eigenartigen kolloiden Zerteilung der Cellulose, sondern Schwefelsäure genannter Konzentration wirkt anscheinend auch schon abbauend, wenn man die Höhe des Reduktionsvermögens als ein Maß für den Abbau der Cellulose ansieht. Dies ist insofern gerechtfertigt, als die reinste Baumwollcellulose, „Standardcellulose“, nur ein höchst geringfügiges Reduktionsvermögen aufweist. Dieses Reduktionsvermögen wächst aber, sowie Hydrolyse durch Säure eingeleitet wird.

Die Höhe des Reduktionsvermögens der Guignet-

Cellulose ist von der Säuremenge abhängig. Die Guignet-Baumwollcellulose hat bei einem Verhältnis von Cellulose : Schwefelsäure = 1 : 17 (d. h. 1 g Cellulose bzw. 17 ccm Säure) eine Kupferzahl von 10,76. Die Kupferzahl des Guignet-Holzzellstoffes bei einem Verhältnis von 1 : 7 liegt tiefer (8,16). Noch geringer ist die des Guignet-Holzzellstoffes bei einem Verhältnis von 1 : 4 (5,79).

Eine sehr niedere Kupferzahl zeigt der durch Umfällen gereinigte Guignet-Holzzellstoff. Er wurde in 10%iger Natronlauge gelöst, der geringe Rückstand durch Asbest abgesaugt und im Filtrat die Guignet-Cellulose mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Diese Umfällung wurde noch einmal wiederholt. Allerdings konnten nur etwa 30 % der ursprünglichen Guignet-Cellulose wiedergewonnen werden, der übrige Anteil ging verloren, er ging wahrscheinlich größtenteils infolge der kolloiden Löslichkeit der Guignet-Cellulose mit durch das Filter. Jedenfalls hat der so gereinigte Guignet-Holzzellstoff eine Kupferzahl (2,63), die der des Ausgangsmaterials (2,35) so gut wie gleich ist. Vielleicht ist der Guignet-Holzzellstoff zu vergleichen oder gar identisch mit der Cellulose A von Hess⁵⁾. Die Kupferzahlen der ursprünglichen und der gereinigten Substanz betragen bei dieser Cellulose A 10,0 bzw. 2,5.

Ein sehr merkwürdiges Ergebnis hat die Bestimmung der Hydrolysierzahl⁶⁾ gezeigt. Obwohl, nach der Cellulosezahl zu schließen, der Quellgrad sehr gering ist, und demnach die Hydrolyse verhältnismäßig schwierig verlaufen sollte, zeigt sich beim Guignet-Holzzellstoff eine bemerkenswert hohe Hydrolysierzahl, welche diejenige des Ausgangsholzzellstoffes weit übersteigt. Bei der Baumwollcellulose ist der Unterschied zwischen der Hydrolysierzahl der Guignet-Cellulose und dem Ausgangsmaterial ebenfalls bedeutend, aber von kleinerer Größenordnung, so daß die Guignet Cellulose aus Holzzellstoffen der Hydrolyse weniger Widerstand entgegengesetzt als diejenige aus Baumwollcellulose.

Von besonderem Interesse erschien die Feststellung des Pentosangehaltes des Guignet-Holzzellstoffes. Bekanntlich enthalten die Holzzellstoffe bei der Herstellung mittels der Erhitzung von Alkalien unter Druck oder meist durch Erhitzen mit Calciumbisulfitlösung unter Druck nicht unerhebliche Mengen von Pentosan. Für den Sulfitzellstoff, der zu den beschriebenen Versuchen verwandt worden ist, berechnet sich der Pentosangehalt auf 5,2 %. Der Guignet-Holzzellstoff enthielt jedoch nur noch 0,56 % Pentosan. Es geht aus diesem Befund hervor, daß bei der Hydrolyse die Cellulose weit widerstandsfähiger gegenüber der Schwefelsäure ist als das Pentosan des Holzzellstoffes. Letzteres wird offenbar zu löslichen Substanzen hydrolysiert, die nicht mehr durch Elektrolyte ausgeflockt werden können. An und für sich bietet also die Behandlung eines Holzzellstoffes mit 62%iger Schwefelsäure die Möglichkeit, ihn weitgehend von Pentosan zu reinigen⁷⁾. Der Pentosangehalt von 0,56 % wird übrigens noch geringer, wenn man die Schwefelsäurelösung des Guignet-Holzzellstoffes nicht mit Wasser, sondern mit Alkohol fällt. Dagegen ist der Pentosangehalt höher, wenn man Äther zur Fällung benutzt.

⁵⁾ Z. ang. Ch. 37, 993 [1924].

⁶⁾ Die Hydrolysierzahl wird gewonnen durch ein viertelstündiges Köchen der zu untersuchenden Cellulose mit 5%iger Schwefelsäure und Bestimmung des Reduktionsvermögens der erhaltenen Lösung.

⁷⁾ Die Entfernung des Pentosans aus Holzzellstoffen vermittelt Alkali nach den Angaben von Heuser u. Boedeker (Z. ang. Ch. 34, 461—464 [1921]) ist weit umständlicher und führt zu sehr großen Substanzverlusten.

³⁾ Die Cellulosezahl nach Schwalbe ist ein Maß für den Quellgrad. Sie wird bestimmt, indem man die zu untersuchende Cellulose in eine Fehling-Lösung bestimmter Konzentration einlegt und nach einer bestimmten Zeit nach gründlichem Auswaschen die von der Faser festgehaltene Kupfermenge bestimmt.

⁴⁾ Die Kupferzahl gibt an, wieviel Teile Kupfer von 100 Teilen der untersuchten Substanz in Form von Kupferoxydul gefällt werden. Die korrigierte Kupferzahl ist die Differenz zwischen dem so gefundenen Wert und der Cellulosezahl.

Nachfolgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über den Pentosangehalt des Guignet-Holzzellstoffes bei den verschiedenen Fällungsmitteln. Die Einwirkungszeit von Schwefelsäure auf Holzzellstoff betrug im allgemeinen 5 Stunden, die bei 1. (Fällmittel Wasser) $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Tabelle 2.

Pentosangehalt des Guignet-Holzzellstoffes in Prozent.

1. Zellstoff (g): Schwefelsäure (ccm) = 1 : 7.

2. Zellstoff (g): Schwefelsäure (ccm) = 1 : 17.

	Fällmittel		
	Wasser	Äther	Alkohol
1	1,76	1,18	—
2	0,56	0,92	0,23

Guignet-Cellulose aus Fichtenholz.

Auch aus der verholzten Faser läßt sich die Cellulose vermittels der Guignet-Reaktion herauslösen. Zu den Versuchen wurde Fichtenholz verwandt, das in einer Excelsiormühle zur Teilchengröße des groben Sägemehls vermahlen war. Auf 1 g Holz wurden 7 ccm Schwefelsäure verwandt. Die Lösung vollzog sich verhältnismäßig rasch. Man kann die Reaktion nach 3—5 Stunden als beendet ansehen. Wie die unten beschriebene nähere Untersuchung bezüglich Pentosangehalt und Höhe der Ligninwerte ergab, genügen diese Zeiten für einen Aufschluß. Aus der Schwefelsäurelösung, welche von dem Ligninrückstand durch Absaugen durch Asbest getrennt war, wurde die Guignet-Holzzellulose in der oben skizzierten Weise gefällt.

Auch in diesem Falle ist der Rückgang der Pentosanwerte außerordentlich groß. Von dem Pentosangehalt von 10,28 % des Holzes selbst sinkt der Wert auf 1,94 % bei dreistündiger und auf 1,37 bei fünfstündiger Behandlung mit Schwefelsäure. Bezüglich der Kupferzahl konnte man bei der Guignet-Holzzellulose eine geringere erwarten als beim Guignet-Holzzellstoff, denn das Holz hat noch nicht die Druckkochung durchgemacht wie der Holzzellstoff. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Kupferzahl der Guignet-Cellulose entspricht dem beim Guignet-Holzzellstoff erhaltenen Werte.

Das bei dem Herauslösen der Cellulose zurückbleibende Lignin wurde in einer Menge von 29—30 % erhalten. Dieser normale Wert läßt darauf schließen, daß die Cellulose quantitativ herausgelöst wurde.

Es ist übrigens beabsichtigt, das mit Hilfe der Guignet-Reaktion gewonnene Lignin einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, in der Hoffnung, ein etwas weniger durch Abspaltung bzw. durch Aggregation oder Polymerisation verändertes Lignin zu erhalten, als es nach der Methode von Willstätter oder mit Hilfe der 72 %igen Schwefelsäure möglich ist.

Die Beständigkeit auch der Guignet-Holzzellulose, gelöst in 62,5 %iger Schwefelsäure, ist nicht groß. Nach 24 stündigem Stehen fällt bei Zugabe von Wasser, Alkohol oder Äther kaum noch etwas aus. Die Guignet-Holzzellulose muß also weiter abgebaut sein, vielleicht bis zum Traubenzucker.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurde eine Verzuckerung des Holzes mittels Schwefelsäure von Guignet-Konzentration durchgeführt. 100 g Holz (lufttrocken) blieben mit 400 ccm = 261,4 g Schwefelsäure (62,53 %) eine Woche unter gelegentlichem Durchkneten stehen. Dann wurde das Lignin abfiltriert, das Filtrat mit gewöhnlichem Wasser auf 8 Liter verdünnt, so daß die Lösung 2 % an Schwefelsäure war. Diese Lösung wurde am Rückfluß 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Jetzt wurden 35,84 g reduzierende Substanz (= 41 % des absolut trockenen

Holzes) nach der Methode von Allihn nachgewiesen. Bei längerem Kochen ging diese Ausbeute wieder etwas zurück. Nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat wurde die auf 800 ccm eingedampfte Zuckerlösung mit Bäckereihefe in üblicher Weise vergoren. Es wurden 15,88 g Alkohol = 20,13 ccm erhalten, ein Wert, der weit über dem der technischen Ausbeute von 7 l aus 100 kg Holz liegt. Eine technische Durchführung des Verfahrens kommt im Hinblick auf den Wert der großen Schwefelsäuremengen nicht in Betracht, auch nicht bei Anwendung der halben der oben angegebenen Säuremenge, die noch zur Verzuckerung ausreichen dürfte. Eine Wiedergewinnung der Schwefelsäure etwa durch Osmose dürfte erheblichen Schwierigkeiten begegnen.

Die vorstehend in gewisser Hinsicht beschriebenen Guignet-Cellulosen bedürfen natürlich noch einer weiteren Charakteristik, insbesondere in optischer Beziehung z. B.: Feststellung des Röntgendiagrammes usw. Das hiesige Institut verfügt nicht über einschlägige Einrichtungen, so daß uns die Fortsetzung der Arbeit in dieser Richtung leider unmöglich ist. [A. 73.]

Untersuchungen mit der Analysenquarzlampe. Lumineszenzanalyse.

Von Dr. RUDOLF ROBL, Breslau.

Chemisches Institut der Universität Breslau.

(Eingeg. 28. Jan. 1926.)

Im Jahre 1910 zeigte H. Lehmann¹⁾, daß man an vielen organischen und einigen anorganischen Stoffen bei Erregung mit ultraviolettem Licht sichtbare Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz beobachten kann, wenn man dafür sorgt, daß das dem ultravioletten Licht beigemischte sichtbare Licht ausgeschaltet wird; andernfalls überstrahlt letzteres die Erscheinung. Lehmann stellte ein Filter her, welches für ultraviolette Strahlen durchlässig ist, während fast alles Licht des sichtbaren Teiles des Spektrums absorbiert wird. Er bediente sich als Lichtquelle eines Eisen-, später eines Nickellichtbogens und verwendete als Filter Gefäße aus Jenaer Blau-Uviolglas, die er mit Kupfersulfatlösung füllte und deren Außenwände er mit dem schon von Wood²⁾ als Lichtfilter benutzten Nitrosodimethylanilin präparierte. Um die Fluoreszenzerscheinungen auch an sehr geringen Mengen beobachten zu können und sie auch für die Mikroskopie, besonders für die Histologie, nutzbar zu machen, konstruierte Lehmann ein Fluoreszenzmikroskop³⁾, bei dem die Objekte mit filtriertem, reinem ultraviolettem Licht in geeigneter Weise beleuchtet werden.

Schon Lehmann hatte die Absicht, dieses filtrierte ultraviolette Licht zur Identifizierung chemischer Substanzen oder zur Prüfung ihrer Reinheit zu benutzen. Er beobachtete⁴⁾, daß reine anorganische Präparate nur sehr schwache Fluoreszenz zeigen, daß dagegen unreine Handelsware oft stark fluoresziert⁵⁾. Das in Stangen geschmolzene Ätznatron leuchtet bei Bestrahlung rötlich-weiß, bei schnellem Entfernen aus dem Strahlenbereich leuchtet es grün nach. Auch bei Pottasche, Borsäure und Sublimat treten Leuchterscheinungen auf. Den Beobachtungen Lehmanns ging O. Wolf⁶⁾ nach und be-

¹⁾ H. Lehmann, Phys. Z. 11, 1039 [1910].

²⁾ Wood, Phil. Mag. (6) 5, 257 [1903].

³⁾ H. Lehmann, Z. f. wiss. Mikroskopie 30, 417; K. Reichert, Phys. Z. 12, 1010 [1911].

⁴⁾ H. Lehmann, Phys. Z. 13, 35 [1912].

⁵⁾ Es muß wohl folgerichtiger heißen „phosphoresziert“.

⁶⁾ O. Wolf, Ch. Ztg. 36, 197, 1039 [1912].