

# Über die Analyse wäßriger Lösungen mit Hilfe des Refraktometers.

Von  
Dr. Max de Crinis, Assistent.

(Aus der Universitätsnervenklinik in Graz.  
Vorstand: Prof. Dr. Fritz Hartmann.)  
Der Redaktion zugegangen am 2. August 1920.

## Berechnung des Prozentgehaltes einer wäßrigen Salzlösung aus dem Brechungsindex.

Wenn Lichtstrahlen auf die Trennungsfäche zweier durchsichtiger Medien auftreffen, erhalten sie in der Regel eine zweifache Richtungsänderung: der eine Teil wird reflektiert, der andere Teil dringt in das neue Medium ein, erfährt aber an der Trennungsfäche eine solche Richtungsänderung, daß jeder Strahl daselbst abgeknickt oder gebrochen wird.

Der Sinus des Einfallswinkels steht zum Sinus des Brechungswinkels in einem konstanten Verhältnis, das als Brechungskoeffizient oder Brechungsindex bezeichnet wird.

Der Brechungskoeffizient ändert sich mit der Temperatur und demnach der Dichte der Medien. H. A. Lorentz und L. Lorentz stellten eine Formel auf, die die Lichtbrechung von diesen äußeren Umständen unabhängig macht und nur jenen Einfluß bestehen läßt, welcher durch die Natur des betreffenden Stoffes bedingt ist. Sie fanden

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

Man nennt diesen Wert R die spezifische Refraktion. Daraus leitet sich der Begriff der Molekularrefraktion ab als Produkt der spezifischen Refraktion mit dem Molekulargewicht (M)

$$M R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Die weiteren Forschungen auf diesem Gebiete ergaben, daß die Molekularrefraktion von den Atomrefraktionen und der Art der Atombindung abhängig ist.

Auch die spezifische Refraktion von Lösungen setzt sich aus den spezifischen Refraktionen der einzelnen gelösten Bestandteile in additiver Weise zusammen. Nach der H. A. Lorentz'schen und L. Lorentz'schen Formel kann dies ausgedrückt werden:

$$P \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \sum P_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_i}$$

$P$  ist das Gewicht (Masse) der Mischungen,

$d$  die Dichte derselben,

$P_i$  die Gewichtsmenge des Teiles, auf welchen sich die Größe  $n_i$  und  $d_i$  beziehen.

Daraus ergibt sich die Abhängigkeit des Brechungsquotienten  $n$  einer Mischung von den Brechungsquotienten  $n_i$  ihrer Bestandteile und ihrer relativen Mengen.

Man kann auf diese Weise aus der spezifischen Brechung der einzelnen Bestandteile eines Gemisches (entsprechend deren Prozentgehalt) durch einfache Addition die spezifische Brechung des Gemisches berechnen. Es ergeben sich dabei wohl geringe Abweichungen, die jedoch praktisch keine Rolle spielen. Umgekehrt kann man aus der spezifischen Brechung des Gemisches auf die Menge des einen Bestandteiles schließen, wenn man die spezifische Brechung und die Menge des anderen kennt.

Aus der oben angeführten Abhängigkeit zwischen Brechungsindex und Dichte eines Körpers ergeben sich gesetzmäßige Beziehungen zwischen Brechungsindex und Prozentgehalt einer Lösung.

Da diese Beziehungen nur unvollständig studiert und erschlossen sind und daher ihre praktische Verwertbarkeit für quantitative Bestimmungen von wäßrigen Lösungen bisher nicht möglich war, soll im nachfolgenden das Brechungsvermögen von Lösungen mit verschiedenem Prozentgehalt untersucht werden.

Aus der gesetzmäßigen Beziehung zwischen Brechungsindex und Prozentgehalt wäßriger Lösungen ergab sich im weiteren auch eine quantitative Bestimmung von Ionen (Anionen und Kationen). Für alle diese Versuche benützte ich ein Pulfrich'sches Eintauchrefraktometer und habe alle Versuche bei der gleichen Temperatur 17,5 ° C ausgeführt.

Ich untersuchte Salzlösungen mit verschiedenem Prozent-

gehalt und verglich die Brechungsindices miteinander. Es ergab sich dabei:

Brechungsindex des destillierten Wassers . . . . .	$n_D = 1.33320$
eine 1%ige Na Cl-Lösung (1 g Na Cl, 99 H <sub>2</sub> O) hat natürlich einen höheren Brechungsindex als destilliertes Wasser; er beträgt . . . . .	$n_D = 1.33496$
subtrahieren wir davon den Brechungsindex des destillierten Wassers . . . . .	$n_D = 1.33320$
so erhalten wir als Differenz . . . . .	$n_D = 0.00176$

Der Brechungsindex einer 1%igen Na Cl-Lösung ist also um 0.00176 höher als der des destillierten Wassers.

Es setzt sich der Brechungsindex der 1%igen Na Cl-Lösung zusammen aus dem Brechungsindex des destillierten Wassers . . . . .	$n_D = 1.33320$
	+ 0.00176
ist gleich . . . . .	<u>1.33496</u>

Während wir den Brechungsindex  $n_D$  einer 1%igen Na Cl-Lösung = 1.33496 als den „absoluten Brechungswert“ bezeichnen wollen, sei jener Wert des Brechungsindex der 1%igen Na Cl-Lösung, den wir nach Abzug des Brechungsindex des destillierten Wassers vom absoluten Brechungswert bekommen, in unserem Fall also 0.00176, als „relativer Brechungswert“ bezeichnet.

Eine 2%ige Na Cl-Lösung ergibt als absoluten Brechungswert . . . . .	$n_D = 1.33672$
subtrahieren wir hievon den Brechungswert des destillierten Wassers . . . . .	$n_D = 1.33320$
so erhalten wir den relativen Brechungswert einer 2%igen Na Cl-Lösung . . . . .	0.00352
d. i. 0.00176 mal 2.	

Eine 2%ige Na Cl-Lösung hat also einen relativen Brechungswert, der doppelt so groß ist als der relative Brechungswert einer 1%igen Na Cl-Lösung.

Eine 10%ige Na Cl-Lösung hat einen absoluten Brechungswert von . . . . .	$n_D = 1.35078$
nach Abzug des Brechungswertes von destilliertem Wasser . . . . .	$n_D = 1.33320$
erhalten wir einen relativen Brechungswert . . . . .	<u>0.01758</u>

Wenn wir den geringen Fehler der 2 Einheiten der letzten Dezimale unberücksichtigt lassen,

ist das 10mal 0.00176.

Die 10%ige Na Cl-Lösung hat also einen 10 mal größeren relativen Brechungswert als eine 1%ige Na Cl-Lösung.

Eine 12%ige Na Cl-Lösung hat einen 12 mal größeren, eine 15%ige einen 15 mal größeren relativen Brechungswert.

Es ist also für Na Cl-Lösung:

$$nD \ 1\% = 1.33320 + 0.00176 \text{ mal } 1,$$

$$nD \ 2\% = 1.33320 + 0.00176 \text{ mal } 2,$$

$$nD \ 10\% = 1.33320 + 0.00176 \text{ mal } 10,$$

$$nD \ 12\% = 1.33320 + 0.00176 \text{ mal } 12,$$

$$nD \ 15\% = 1.33320 + 0.00176 \text{ mal } 15$$

oder allgemein:

$$nD \ y = 1.33320 + 0.00176 \ y.$$

$nD \ y$  bezeichnet den Brechungswert der  $y\%$ igen Na Cl-Lösung. Daraus läßt sich  $y$  (Prozentgehalt) bestimmen:

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00176}$$

Man kann also durch diese Formel aus dem Brechungswert einer Na Cl-Lösung den Prozentgehalt derselben berechnen. Dasselbe gilt auch für andere Salzlösungen. Durch Versuche, die ich in gleicher Weise anstellte, fand ich für Silbernitratlösung:

$$\text{Ag NO}_3 \ nDy = 1.33320 + 0.00119 \ y$$

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00119}$$

$$\text{für Na NO}_3 \ nDy = 1.33320 + 0.00119 \ y$$

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00119}$$

$$\text{für HNO}_3 \ nDy = 1.33320 + 0.00127 \ y$$

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00127}$$

$$\text{für Na Br} \ nDy = 1.33320 + 0.00138 \ y$$

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00138}$$

$$\text{für Na J} \ nDy = 1.33320 + 0.00146 \ y$$

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00149}$$

$$\text{für Ba Cl}_2 \quad nDy = 1.33320 + 0.00135 y$$

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00135}$$

$$\text{für Na}_2\text{CO}_3 \quad nDy = 1.33320 + 0.00157 y$$

$$y = \frac{nDy - 1.33320}{0.00157}$$

Allgemein läßt sich also das Verhältnis von Brechungsvermögen einer Salzlösung und deren Prozentgehalt ausdrücken durch die Gleichung<sup>1)</sup>:

$$x = a + by.$$

$x$  ist die absolute Brechung der Salzlösung,

$y$  der Prozentgehalt der Salzlösung,

$a$  stellt eine konstante Größe dar, nämlich die Brechung des Lösungsmittels (Wasser).

$b$  ist ebenfalls eine konstante, nämlich der relative Brechungswert dieser Lösung, wenn sie 1%ig ist.

Meine Untersuchungen stehen in einigem Zusammenhange aber im Widerspruch mit Bernhard Wagners Arbeit: Über quantitative Bestimmungen wäßriger Lösungen mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer (Inaug.-Dissertation Jena 1903), welcher deshalb keine Beziehung zwischen Prozentgehalt wäßriger Lösungen und dem Brechungswerte finden konnte, weil er seine empirischen Werte mit Standardlösungen ermittelte, deren Gehalt er nicht — wie er anführt — in Gewichtsprozenten, sondern als Konzentration (g Substanz in 100 ccm) in Rechnung gezogen hat.

Er stellte 1%ige, 2%ige, 3%ige usw. Lösungen her, indem er 1 g, 2 g, 3 g usw. in destilliertem Wasser zum Volumen 100 ccm löste.

Der Gehalt meiner Lösungen entspricht der üblichen Bezeichnungsweise  $n\%$  für  $n$  g Substanz in 100 g der fertigen Lösung.

Es ist somit möglich, aus dem Brechungsindex einer Lösung, in der eine qualitativ ermittelte Substanz aufgelöst ist, den Prozentgehalt (Gewichts-

<sup>1)</sup> Wenn diese gesetzmäßige Beziehung in der Physik bereits bekannt war, so wurde sie jedoch nicht zu Berechnungen des Prozentgehaltes herangezogen.

prozente) dieser Substanz zu errechnen, indem man den relativen Brechungswert dieser Lösung  $(x-a)$  durch jene Zahl dividiert, die für eine 1%ige Lösung dieser Substanz empirisch als „relativer Brechungswert“ gefunden wurde. Bernhard Wagner hat infolge seiner unrichtigen Auffassung des Begriffes Prozentgehalt die Abhängigkeit des Brechungswertes in Formen von mehr minder gebogenen Kurven erhalten, während, wie sich aus meinen Untersuchungen und der Gleichung  $x = a + by$  ergibt, die Beziehungen zwischen Brechungsexponenten und Prozentgehalt streng der Gleichung einer Geraden entsprechen.

Aus den bisherigen Untersuchungen ist zu ersehen, daß der Brechungsindex einer Lösung sich mit dem Prozentgehalt ändert, und zwar so, daß mit dem Ansteigen des Prozentgehaltes auch der relative Brechungswert linear proportional bzw. additiv zunimmt.

Haben wir von zwei Lösungen die Brechungsindices ermittelt, so können wir den Brechungsindex des Lösungsgemisches dieser beiden Lösungen berechnen, vorausgesetzt, daß sich im Lösungszustande der Bestandteile nach Mischung dieser Lösungen nichts ändert, daß kein Körper im neuen Gemische ausfällt. Der Brechungsindex dieser Mischung wird sich nach den oben erwähnten Gesetzen additiv zusammensetzen.

Nehmen wir von jeder Lösung die gleiche Gewichtsmenge, so ist der relative Brechungswert des Lösungsgemisches gleich der Summe der relativen Brechungswerte der einzelnen Lösungen, dividiert durch 2.

#### Beispiel:

Na Cl-Lösung	absoluter Brechungswert	$nD = 1.33496$
	relativer Brechungswert	$= 0.00176$
Na NO <sub>3</sub> -Lösung	absoluter Brechungswert	$= 1.33439$
	relativer Brechungswert	$= 0.00119$

Nehmen wir von jeder Lösung die gleiche Gewichtsmenge (5 g), so ist der relative Brechungswert des Lösungsgemisches dieser beiden Lösungen gleich der Summe der relativen Brechungswerte der einzelnen Lösungen, dividiert durch 2.

$$\begin{array}{r} 0.00176 \\ + 0.00119 \\ \hline 0.00295 : 2 = 0.00147. \end{array}$$

0.00147 ist also der relative Brechungswert des Gemisches.

Den absoluten Brechungswert erhalten wir, wenn wir zum relativen Brechungswert den Brechungsindex des destillierten Wassers addieren:

$$\begin{array}{r} 0.00147 \\ + 1.33320 \\ \hline 1.33467. \end{array}$$

Diesen absoluten Brechungswert, den wir uns errechnet haben, werden wir auch am Refraktometer ablesen können und werden beobachten können, daß der berechnete Wert mit dem am Refraktometer abgelesenen genau übereinstimmt.

Würde aber ein Körper in diesem Lösungsgemisch zum Ausfall kommen, so wäre der Brechungswert um diesen ausgefallenen Körper geringer, und es würde eine Differenz zwischen dem berechneten Brechungsindex und dem tatsächlich gefundenen bestehen.

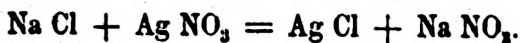
Diese Differenz zwischen dem errechneten und dem wirklich gefundenen Brechungsindex ist also ein Maß für die Menge des ausgefallenen Körpers.

Aus dieser Differenz lassen sich nun, wie im folgenden gezeigt wird, die Anionen und Kationen einer Lösung quantitativ bestimmen.

### Quantitative Anionen- und Kationen-Bestimmungen in Lösungen mittels des Refraktometers.

Beispiel:

Quantitative Cl-Ionen-Bestimmungen:



Würde Ag Cl nicht als Niederschlag ausfallen, sondern in Lösung bleiben, so wäre der relative Brechungswert der Mischung von z. B. 5 g Na Cl-Lösung + 5 g Ag NO<sub>3</sub>-Lösung gleich der Summe der relativen Brechungswerte von Kochsalz (Na Cl) + dem relativen Brechungswert von Ag NO<sub>3</sub>, dividiert durch 2.

Wollen wir den absoluten Brechungswert dieser Mischung

berechnen, so müssen wir den Brechungswert des Lösungsmittels (Wasser) dazu addieren.

Eine beliebige Na Cl-Lösung (relativer Brechungswert)	nD = 0.01015
eine beliebige Ag NO <sub>3</sub> -Lösung (relativer Brechungswert)	nD = <u>0.02005</u>
der relative Brechungswert dieser Mischung von je 5 g wäre, wenn Ag Cl nicht ausfallen würde . . .	nD = <u>0.03020 : 2</u>
das ist . . .	nD = 0.01510
Der absolute Brechungswert des Gemisches wäre rela- tiver Brechungswert der Mischung . . . . .	= 1.33320
+ Brechungswert des Lösungsmittels (destill. Wasser) +	= <u>0.01510</u>
das ist . . .	nD = <u>1.34830</u>
Es fällt aber Ag Cl aus. Daher ist der Brechungswert geringer, als er errechnet wurde, und beträgt . . .	nD = <u>1.33690</u>
Durch das Ausfallen von Ag Cl hat sich also der Bre- chungswert verringert um . . . . .	= 0.01140.

Jé mehr Cl-Anionen anwesend sind, desto mehr Ag Cl wird ausfallen und desto größer wird die Differenz zwischen dem errechneten Brechungswerte und dem wirklich gefundenen sein.

Ist der relative Brechungswert einer Lösung bekannt, welche gerade 1% Chlor (als Anion) enthält, so kann ich das Silberchlorid, welches von einer solchen Lösung ausgefällt wird, bestimmen.

**Beispiel:**

1%ige Chlor-(Anion)-Lösung = 1.651%ige Na Cl-Lösung,	
relativer Brechungswert . . . . .	nD = 0.00290
Ag NO <sub>3</sub> -Lösung, relativer Brechungswert . . . . .	nD = <u>0.02005</u>
Das Gemisch von gleichem Gewicht dieser Lösungen würde ohne Ausfällung des Ag Cl einen Brechungs- wert ergeben von . . . . .	<u>0.02295 : 2</u>
das ist . . .	<u>0.01148.</u>
Der absolute Brechungswert des Gemisches wäre + Brechungswert des Wassers . . . . .	+ <u>1.33320</u>
das ist also . . .	nD = <u>1.34468.</u>
Durch den Ausfall des Ag Cl ist der Brechungswert geringer und beträgt . . . . .	<u>1.34143</u>
Die Differenz beträgt demnach . . . . .	<u>0.00325.</u>

Durch eine 1%ige Chlor-Ionen-Lösung fällt Ag Cl aus, welches den Brechungswert der Mischung um 0.00325 zu verringern imstande ist.



Eine 2%ige Chlor-Ionen-Lösung wird 2 mal so viel Ag Cl ausfallen, so daß sich der Brechungswert der Mischung um 2mal 0.00325 verringern wird.

Wir können daher aus der Differenz des berechneten Brechungswertes und dem gefundenen auf den Prozentgehalt der Chlor-Ionen-Lösung schließen.

$$P = \frac{nD \text{ berechnet} - nD \text{ gefunden}}{0.00325}$$

Diese Formel gilt natürlich nur für Chlor-Ionen-Bestimmungen.

Demnach läßt sich nach der Formel

$$P = \frac{nDR \times \% - nDO \times \%}{K}$$

der Prozentgehalt an Ionen in wäßrigen Lösungen exakt bestimmen.

$P$  = Prozentgehalt,  $nDR \times \% =$  Brechungsindex der  $x\%$ igen Lösung durch Rechnung,  $nDO \times \% =$  optisch gefundener Brechungsindex der  $x\%$ igen Lösung,  $K = nDR 1\% - nDO 1\%$  der  $1\%$ igen Ionenlösung.

#### Praktische Ausführung der Methode.

##### Erfordernisse:

1. Ein Pulfrichsches Eintauchrefraktometer, dazu: Trog, ein Aufhängeapparat für das Refraktometer, Thermometer, kleine Bechergläser, 2—2,3 cm Durchmesser, ca. 5 cm Höhe, wie sie für das Eintauchrefraktometer geliefert werden.
2. Eine Apothekerwaage, noch 0,01 g anzeigend, mit der Tragfähigkeit von mindestens 10—20 g.

##### Ausführung:

Man gibt auf jede Wageschale ein Becherglas und tariert sie mit Schrot und später mit Papierschnitzel so aus, daß die Wage ins Gleichgewicht kommt. Hierauf füllt man das eine Becherglas bis zum ersten Drittel mit der zu untersuchenden Flüssigkeit (5—8 g), deren Brechungsindex zuvor bestimmt wurde; dann gießt man in das andere Becherglas vom Reagens, durch welches Ionen ausgefällt werden, bis dieses Becherglas das Gewicht des andern erreicht hat. Hat man zuviel Reagens

in das Becherglas gefüllt, so kann man durch tropfenweises Nachfüllen des anderen Becherglases das Gleichgewicht wieder herstellen.

Hierauf vermischt man den Inhalt beider Bechergläser durch oftmaliges Umleeren, läßt den Niederschlag absitzen, oder zentrifugiert denselben ab. Die klare, über den Niederschlag stehende Flüssigkeit wird abpipettiert und der Brechungsindex derselben ermittelt. Aus den Brechungsindices beider Lösungen vor der Mischung und dem Brechungsindex des Lösungsgemenges nach der Ausfällung erfolgt die Berechnung nach den früher ausgeführten Grundsätzen.

Es ist überflüssig, den Brechungsindex des Lösungsgemisches durch die Summe des relativen Brechungswertes zu errechnen, wie dies oben aus Gründen der Ableitung dargestellt wurde, von dem wir den Brechungsindex des Lösungsgemisches bekamen, in welchem kein Körper ausfällt, indem wir die Brechungsindices der Lösung und des Reagens addiert und durch 2 dividiert haben.

**Beispiel:**

Na Cl-Lösung . . . . .		nD = 1.33610
Ag NO <sub>3</sub> -Lösung . . . . .		nD = <u>1.35325</u>
	das ist zusammen	= 2.68935 : 2
nD berechnet . . . . .		= 1.34468
nD gefunden . . . . .		= <u>1.34148</u>
Differenz nD berechnet — nD gefunden . . . . .		= 0.00325
$P = \text{Cl-Ionen} = \frac{\text{nD berechnet} - \text{nD gefunden}}{0.00325}$		

Auf diese Weise habe ich durch Bestimmungen an Standardlösungen von 1%igen Cl-, Ag-, Ba-, SO<sub>4</sub>-, Mg-, PO<sub>4</sub>-Ionen jene Differenz ermittelt, die sich aus dem berechneten und dem tatsächlich gefundenen Brechungsindex ergibt, so daß es möglich ist, mit Hilfe dieser ermittelten Werte den Prozentgehalt von Cl-, Hg-, Ba-, SO<sub>4</sub>-, Mg-, PO<sub>4</sub>-Ionen in Lösung zu berechnen.

Nach meinen Untersuchungen gelten die Werte:

für Cl-Ionen	P =	$\frac{\text{nD berechnet} - \text{nD gefunden}}{0.00325}$
für Ag-Ionen	P =	$\frac{\text{nD berechnet} - \text{nD gefunden}}{0.00080}$

$$\text{für Ba-Ionen } P = \frac{nD \text{ berechnet} - nD \text{ gefunden}}{0.00080}$$

$$\text{für SO}_4\text{-Ionen } P = \frac{nD \text{ berechnet} - nD \text{ gefunden}}{0.00184}$$

$$\text{für Mg-Ionen } P = \frac{nD \text{ berechnet} - nD \text{ gefunden}}{0.00675}$$

$$\text{für PO}_4\text{-Ionen } P = \frac{nD \text{ berechnet} - nD \text{ gefunden}}{0.00166}$$

$$\text{für Ca-Ionen } P = \frac{nD \text{ berechnet} - nD \text{ gefunden}}{0.00370}$$

### Zusammenfassung.

Aus der Arbeit ergibt sich folgendes für die chemische Analyse wäßriger Lösungen:

1. Das Brechungsvermögen einer Salzlösung ist dem Prozentgehalte der Lösung an Salz direkt und linear proportional und läßt sich durch die Gleichung  $x = a + by$  ausdrücken. Diese Gesetzmäßigkeit besteht natürlich nur in solchen Lösungen, bei denen es nicht zu den Erscheinungen der Molekularattraktion kommt.
2. Durch Ermittlung dieser gesetzmäßigen Beziehung zwischen Brechungsindex und Prozentgehalt läßt sich aus einer Lösung, deren Brechungsindex bekannt ist, der Prozentgehalt berechnen nach der Formel:

$$y = \frac{nD \text{ x\%} - 1.33320}{b}$$

$nD \text{ x\%}$  ist der Brechungsindex der  $x\%$ igen Lösung,  $b$  der für eine  $1\%$ ige Lösung des Salzes gefundene relative Brechungswert. 1.33320 ist der Brechungsindex des destillierten Wassers.

3. Der Brechungsindex eines Gemisches aus gleichen Teilen verschiedener Salzlösungen ergibt sich aus der Summe der Brechungsindicien der einzelnen Lösungen.
4. Fällt in einem Lösungsgemisch ein Körper aus, so ist die Differenz zwischen dem errechneten und wirklich gefundenen Brechungsindex das Maß für die Menge des ausgefallenen Körpers.

5. Es läßt sich demnach der Ionengehalt einer wäßrigen Lösung durch die Formel

$$P = \frac{nDR \ x\% - nDO \ x\%}{K}$$

exakt bestimmen.

P = Prozentgehalt.

nDR x% = Brechungsindex der x%igen Lösung durch Rechnung.

nDO x% = optischer Brechungsindex der x%igen Lösung.

K = nDR 1% - nDO 1% einer 1%igen Lösung.

---

---