湿式製錬と水の役割

戸 沢 一 光*

1. はじめに

湿式製錬は選鉱によって物理的に濃縮できない鉱石を対象とし、古くから金属製錬の1つの技術として用いられてきた。金銀の青化製錬や低品位銅鉱のインプレス・リーチングなどはこの例である。この技術はウラニウムの粗製錬の基礎となり、今日のウラニウム製錬技術を確立し、湿式製錬に溶媒抽出、イオン交換法など多くの新しい技術を導入した。一方、含Cu, Ni, Co複雑硫化精鉱の湿式処理がオートクレーブを用いるアンモニア浸出法によって成功すると、乾式製錬方式では経済的に問題のある複雑鉱の製錬法として湿式製錬が注目されるようになった。さらに1960年代に入ると、環境汚染の問題が大きく取り上げられるようになり、煙害のない無公害製錬をめざすものとして関心を持たれるようになった。しかし1973年のオイル・ショック以来、湿式製錬はエネルギー消費が大きいため反省期に入り、乾式製錬との競合ではなく、結合により新しい無公害製錬を目指すという地道ながら着実な歩みを続け、現在に至っている。

このように金属製錬の中での湿式製錬の役割が多くの人々に理解を得るにつれて、乾式製錬と有機的結合し、有価物の完全回収、収率の向上、有害物の除去などに欠くことのできない技術となってきた。ここでは湿式製錬への理解を深めてもらおうという意味も含めて、二、三の湿式製錬の反応を取り上げ、水とのかかわり合いを中心に考えてみることにする。

2. 湿式製錬反応における水の役割

金の青化製錬は珪酸鉱中に存在する金属状の金をNaCN溶液で溶かし出し、その浸出液から金を回収する方法である。このとき金の溶出反応は

と記し、 H_2O は反応物として関与している。普通の青化製錬では0.1%NaCN水溶液が浸出液として用いられるから、水は反応物としての役割以外に、NaCNを溶解して Na^+ イオンと CN^- イオンに解離し、これらのイオンを鉱石中の金のところに運び、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ イオンを作って金を溶かし出すという過程の中で、NaCNの溶媒、 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ の溶媒、空気中の酸素の溶媒、鉱石中の金のところまでの CN^- イオンや溶存酸素の運び屋としての役割がある。このように水は反応物であると同時に化学反応式では表現し得ない意味でも金の溶解反応にかかわっている。したがって、金の溶解反応は

または

と記述すると、反応の実体を少しくわしく表現したことになる。

低品位銅鉱の浸出は粗砕した鉱石を山積みし、 H_2SO_4 溶液を堆積物の上に散布し、鉱石中のCuを溶かし出すものである。銅鉱物を黄銅鉱 CuFeS_2 とすると、浸出反応は

で示され、 H_2O は反応生成物として記述される。しかしこの反応では H_2O は H_2SO_4 、 CuSO_4 、 FeSO_4 、 O_2 の溶媒、 CuFeS_2 表面への H^+ イオン、溶存酸素の運び屋としての役割を果たしていることを認めた上での反応式であることは前述の金の溶解反応と同じである。

このように湿式製錬における水の役割は極めて大きいにもかかわらず、表面に出てこない部分で大きい役割を果たしていることが多く、縁の下の力持ち的存在である。

3. 金属硫酸塩の溶解度

湿式製錬で取り扱う反応は不均一反応であることが多

* 東北大学教授；選鉱製錬研究所
The Function of Water in Hydrometallurgy ; Kazuteru Tozawa (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku Univ. Sendai)
Keywords : hydrometallurgy, hydrolysis, electrical conductivity, electrolyte, goethite, jarosite, hematite
1984年10月1日受理

い、鉱石中の有価金属化合物(固体)を酸化(時には還元)し、溶媒である水に溶けやすい塩として溶かし出すことが浸出工程である。分離工程は溶媒である H_2O に溶けている金属イオンを H_2O に溶けにくい化合物に変えて沈殿析出させる工程である。硫化水素を吹き込み、浸出液中の Cu^{2+} イオンを CuS として沈殿分離すること、あるいは亜鉛浸出液中の Co^{2+} イオンを α -nitroso- β -naphthol を加えて cobaltic nitroso- β -naphthol, $[C_{10}H_8(NO)O]_3Co$, として沈殿分離することなどはこの例であり、湿式製錬で実際に用いられているものである。

このように H_2O の溶媒としての役割を考えた上で、溶解度の大小を上手に組み合わせて湿式製錬が組み立てられていると考えてよい。

湿式製錬でもっともよく使用される浸出溶媒は安価な H_2SO_4 水溶液であり、浸出の対象物としては硫化鉱物が多いことから当然のことである。これら硫化鉱物の酸化によって生ずる硫酸塩の水への溶解度は浸出反応を考える上で重要である。298 K における水への主要金属硫酸塩の溶解度を表 1 に示す⁽¹⁾。アルカリ土類金属の硫酸

表 1 298 K における硫酸塩の水への溶解度⁽¹⁾。

硫酸塩	溶解度 (g/100 g)	硫酸塩	溶解度 (g/100 g)
Ag_2SO_4	0.834	$MnSO_4$	39.0
$Al_2(SO_4)_3$	27.8	$(NH_4)_2SO_4$	43.3
$BaSO_4$	0.00223	Na_2SO_4	21.9
$BeSO_4$	28.5	$RaSO_4$	0.084
$CaSO_4$	0.208	$Nd_2(SO_4)_3$	5.8
$CdSO_4$	43.41	$NiSO_4$	29.0
$Ce_2(SO_4)_3$	7.59	$PbSO_4$	0.0452
$CoSO_4$	27.2	$Pr_2(SO_4)_3$	10.0
$CuSO_4$	18.2	Rb_2SO_4	33.7
Hg_2SO_4	0.4	$SrSO_4$	0.132(293 K)
$FeSO_4$	22.8	$SnSO_4$	27.8
$KHSO_4$	34.0	$TiOSO_4 \cdot 2H_2O$	54.15 (293 K)
K_2SO_4	10.75	Tl_2SO_4	5.22
$La_2(SO_4)_3$	2.11	UO_2SO_4	59.6 (293 K)
Li_2SO_4	25.6	$Y_2(SO_4)_3$	6.72
$MgSO_4$	39.0	$ZnSO_4$	36.49

塩である $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ や $PbSO_4$, Hg_2SO_4 , Ag_2SO_4 の溶解度が小さいことがわかる。 H_2SO_4 濃度の高い浸出液を $CaCO_3$ で中和して石膏 $CaSO_4$ を得ると同時に、pH を上げ、 SO_4^{2-} 濃度を減ずるのは、この $CaSO_4$ の溶解度の低いことを利用した方法である。また鉛製錬の電解精製の電解液として硫酸鉛溶液を使用することができず、Pb の溶解度の大きい H_2SiF_6 (珪弗化水素酸) を用いる理由もここにある。このように硫酸塩に限らず有機化合物も含めて水への溶解度を知っておくことは湿式製錬プロセスを組み立てる上で基本となる。

4. 水和イオンと加水分解

鉱石中の対象物は水に溶解している反応物と反応し、金属イオンになると、直ちに配位結合あるいは静電的

な結合によって水分子に取囲まれ、水和イオンとなり、水溶液中に溶かし出される。金属イオンの水和水の数は、このミニシリーズのはじめに大滝、山口⁽²⁾によって表にまとめられている(本誌, 23(1984), No.4, p.224, 表2)。水和した H_2O には1次の水和水といわれるイオンとの結合がつよく、常にイオンの移動に伴って行動するものと、その外側にあって静電的に結合している2次の水和水といわれる水分子がある。

Ca のハロゲン化合物では $CaCl_2$ は溶けやすいが、 CaF_2 は難溶である。水は Ca^{2+} イオンに配位して $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ となり、 $CaCl_2$ の結晶がこわれて溶解する。しかし CaF_2 の場合は F^- イオンのイオン半径が小さいため、 $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ から H_2O をおしのけて Ca^{2+} イオンと結合できるから、難溶であると考えることができる⁽³⁾。このように水和イオンを考慮して無機化合物の溶解度を推定する基準ができれば、大変有益である。

湿式製錬では金属イオンと水との反応である加水分解反応を利用して有価物の沈殿分離、不純物の除去を行うことが多い。 Fe^{3+} イオンを含む酸性溶液を中和すると、pH 2 付近で

のように加水分解し、 $Fe(OH)_3$ を沈殿する。 Fe^{3+} イオンは H_2O が 6 配位している水和イオンであるから

なる経過を通して $Fe(OH)_3$ が沈殿することになる。しかし実際には水酸化物の沈殿はもっと複雑であり、オール化といわれる OH が橋渡しをして

のような大きな多核錯イオンを形成しながら変化する。図 1 は $Al(OH)_3$ の生成の経過を図示したもので⁽⁴⁾、 $Al(OH)_3$ という沈殿ではなく、 $[Al(OH)_3]_\infty$ という巨大な分子を生成することがわかる。このような $[Al(OH)_3]_\infty$ や $[Fe(OH)_3]_\infty$ は膠状を呈し、汙過しにくいことは化学分析でよく経験することである。

非鉄製錬の原料には鉄が多量に含まれることが多く、乾式製錬、湿式製錬ともにこの鉄を除去することが製錬反応の主体となる。湿式製錬では浸出液中に含まれる大量の鉄を中和により $Fe(OH)_3$ として除去することは困難であることから、できる限り Fe を不溶性化合物とした後、浸出するのが普通であった。1922 年に Posnjak, Merwin⁽⁵⁾によって報告された $Fe_2(SO_4)_3$ 水溶液の加水分解に関する論文によると、温度、 H_2SO_4 濃度によって生成する化合物は表 2 に示すように多様である。おそらく $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ のように Fe^{3+} イオンに水和している H_2O が温度の上昇によって活発に運動するようになり、 H_2O に代って SO_4^{2-} イオン(配位水は少なく、単独イオ

図1 水酸化アルミニウムの沈殿生成の過程.

表2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液からの加水分解生成物.

化合物	名称	生成条件
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	ferric hydroxide	室温 $\text{pH} > 2$
FeOOH	goethite	350~400 K, $\text{H}_2\text{SO}_4 < 5 \text{ kg/m}^3$
Fe_2O_3	hematite	410 K 以上, $\text{H}_2\text{SO}_4 < 40 \text{ kg/m}^3$
$\text{Fe}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{10}$	glockerite	350~400 K, $\text{H}_2\text{SO}_4 > 4 \text{ kg/m}^3$
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	hydronium jarosite (carphosiderite)	350~410 K, $\text{H}_2\text{SO}_4 > 10 \text{ kg/m}^3$
FeOHSO_4	ferri-hydroxy-sulphate	420 K 以上, $\text{H}_2\text{SO}_4 > 40 \text{ kg/m}^3$

ンとして動きまわると考えられている)が Fe^{3+} イオンに配位する機会を生じ、種々の塩基性硫酸塩が生成すると思われる。表2の Hydronium jarosite, $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、の H_3O を K , Na , NH_4 におきかえると、溶解度の小さい γ -過沈降性のよい沈殿が得られる。これに基づいて浸出液中の大量の Fe を除去するために考え出されたのが Jarosite 法である⁽⁶⁾。これを契機として FeOOH とし沈殿除去する Goethite 法, Fe_2O_3 とし沈殿除去する Hematite 法が考え出された。

で示される。しかし γ -過沈降性のよい沈殿を得るためには、操業上多少工夫を要する。Goethite 法では Fe^{3+} イオンを完全に Fe^{2+} イオンに還元した後、343~363 K で pH を 2~3.5 に保持しながら空気酸化をし、 γ -過沈降性のよい Goethite を沈殿させる。Jarosite 法では 363 K 以上で焼鉱を加えて pH 1.3~1.7 に 16.2 ks 保持する。Hematite 法では FeSO_4 溶液に 473 K で p_{O_2} 200 kPa の酸素を導入し、7.2 ks 酸化すると、酸性度の高いところから (H_2SO_4 約 50 kg/m^3) 沈降 γ -過特性のよい Fe_2O_3 が沈殿する。これらの鉄除去法は亜鉛製錬浸出残渣の湿式処理法に利用され、湿式亜鉛製錬を飛躍的に発展させた⁽⁷⁾。これらの方法を比較すると、表3が得られる。わが国では環境汚染や投棄場所の確保などに問題があることから、再利用可能な Fe_2O_3 が得られる Hematite 法が採用され、実際に稼動している⁽⁹⁾。

表3 鉄除去法の比較⁽⁸⁾.

	Goethite 法	Jarosite 法	Hematite 法
<操業条件>	2~3.5 343~363 K 関係なし 必要なし	<1.5 363~373 K SO_4 溶液に限る Na^+ , K^+ , NH_4^+	2% H_2SO_4 473 K 関係なし 必要なし
<生成物>	α -, β - FeOOH あり	$\text{RFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($\text{R} = \text{Na}$, K , NH_4) R 以外は低い	α - Fe_2O_3
陽イオン不純物	あり	大いにあり	低い
陰イオン不純物	あり	大いにあり	低い
γ -過性	良	良	良
浸液中 Fe 濃度	<1 kg/m^3	1~5 kg/m^3	$\approx 3 \text{ kg/m}^3$

5. 高硫酸電解液の導電率

銅の電解精製に使用する電解液 (Cu 40~50 kg/m^3 , Ni 10~20 kg/m^3 , H_2SO_4 170~200 kg/m^3) や亜鉛の電解採取に使用する電解液 (Zn 50~60 kg/m^3 , H_2SO_4 150~190 kg/m^3) はいずれも遊離 H_2SO_4 濃度が高い。これら電解液の導電率を測定すると、遊離 H_2SO_4 濃度を増すと、導電率は上昇するが、 Cu 濃度あるいは Zn 濃度を増すと、導電率は低下するという結果が得られている。 Cu 濃度あるいは Zn 濃度を増すということは、 Cu^{2+} イオン、 Zn^{2+} イオンを増すことであるから、導電率が上昇すると

考えるのが当然のように思われる。しかし実際の現象は逆である。

水溶液の導電率は水の中でのイオンの動きやすさによって決まる。水溶液の導電率は単位立方体(1 cm³)の両側面に1 Vの電位差があるときに流れる電流をもって示し、比導電率と呼ばれる。この比導電率を単位立方体に存在する電解質濃度の量で割ると、当量導電率となる。無限希釈における当量導電率を極限当量導電率という。二、三のイオンについてこの極限当量導電率を比較してみると、表4が得られる⁽¹⁰⁾。H⁺イオンはCu²⁺イオンやZn²⁺イオンなどの約7倍の極限当量導電率を有し、非常に大きいことがわかる。H⁺イオン(プロトン)は溶液中ではH₂Oと結合し、H₃O⁺として存在し、さらにいくつかの水分子と水和していると考えられている。H⁺イオンの導電率はH₃O⁺の移動によるのではなく、H⁺イオンがとなり合っている水分子に移り、つぎつぎに移って行く、すなわちH⁺イオンのみが溶媒のH₂OのHと交換して移動するため、非常に大きい当量導電率を持つと考えられる⁽¹¹⁾。

表4 298 Kにおける二、三のイオンの極限当量導電率⁽⁴⁾。

イオン種	極限当量導電率(10 ⁻⁴ m ² ·S/equiv.)
H ⁺	349.8
Cu ²⁺	53.6
Zn ²⁺	52.8
Mg ²⁺	53.0

このことから銅電解液、亜鉛電解液のように遊離H₂SO₄濃度の高い電解液の導電率はH⁺イオンによって支配されていると思われる。このことはCu²⁺イオン、Zn²⁺イオンの増加が導電率を低下させるのは、Cu²⁺イオン、Zn²⁺イオンの増加による導電率の上昇への寄与よりも何かの理由でH⁺イオンが減少するために導電率が低下すると考えることができよう。Cu²⁺イオンやZn²⁺イオンの濃度を単独で増やすことはできないから、Cu²⁺の場合はCuSO₄を、Zn²⁺の場合はZnSO₄を添加する。したがってCu²⁺、Zn²⁺イオンの増加はSO₄²⁻イオンの増加を伴っていることになる。この電解液のように遊離H₂SO₄濃度の高い溶液ではSO₄²⁻は大部分HSO₄⁻イオンとして存在し、SO₄²⁻イオンとの間には

なる平衡関係が成立している。それ故SO₄²⁻イオンが増加すると、式(1)によってH⁺イオンと結合してHSO₄⁻イオンを生成し、H⁺イオン濃度が減少することになる。したがってH⁺イオンの導電率への寄与はCu²⁺イオン

やZn²⁺イオンに比して7倍も大きいから、Cu²⁺イオンやZn²⁺イオンが増しても、それに伴うSO₄²⁻イオンによってH⁺イオンを減らすことになれば、導電率は低下することになる。

少々乱暴な仮定であるが、(i) CuSO₄、NiSO₄は完全に解離している。(ii) H₂SO₄はH⁺とHSO₄⁻に解離し、HSO₄⁻の解離によって生ずるSO₄²⁻イオンは非常にわずかであって無視できるとし、銅電解液を例にとりて考えることにする。電解液中では電気的中性が保たれているので、

$$2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}] + 2[\text{Ni}^{2+}] \quad (2)$$

なる関係が得られる。ここで[SO₄²⁻]、[HSO₄⁻]、[H⁺]、[Cu²⁺]、[Ni²⁺]はkmol/m³で示す各イオン種の濃度である。[SO₄²⁻]は非常に小さく無視できるとすると、化学分析で得られる溶液中の全SO₄濃度、[SO₄]_T(kmol/m³)は、

$$[\text{SO}_4]_T = [\text{HSO}_4^-] \quad (3)$$

となり、式(2)は

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}] + 2[\text{Ni}^{2+}] \quad (4)$$

となる。またCu²⁺イオン、Ni²⁺イオンに伴うSO₄²⁻は

$$[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Ni}^{2+}] = [\text{SO}_4]_T - [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (5)$$

で表わされる。ここで[H₂SO₄](kmol/m³)は遊離H₂SO₄濃度であり、化学分析で求められる。

式(3)、(4)、(5)から

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 2[\text{H}_2\text{SO}_4] - [\text{SO}_4]_T \\ &= [\text{H}_2\text{SO}_4] - [\text{Cu}^{2+}] - [\text{Ni}^{2+}] \end{aligned} \quad (6)$$

が得られ、H⁺イオン濃度、[H⁺]、は化学分析で定量可能な[SO₄]_T、[H₂SO₄]、[Cu²⁺]、[Ni²⁺]によって求めることができる。もし銅電解液の導電率がH⁺イオン濃度によってのみ支配されているとすると、温度が一定のときは、導電率が式(6)で示すH⁺イオン濃度の関数として示すことができるはずである。

図2は銅電解液の導電率について1927年に発表され

図2 銅電解液の比導電率と2[H₂SO₄]-[SO₄]_Tの関係(328 K)。

た Skowronski, Reinoso の測定値⁽¹²⁾と著者の測定値⁽¹³⁾を一緒に示したもので、すべての測定値が H^+ イオン濃度を示す、 $2[H_2SO_4] - [SO_4]_T$ に対して 1 つの曲線となり、銅電解液の導電率は H^+ イオン濃度の関数であることを示している。

このことは銅電解液の導電率が H^+ イオン濃度で支配され、 Cu^{2+} イオン、 Ni^{2+} イオンの増加は導電率の上昇に寄与せず、逆に Cu^{2+} 、 Ni^{2+} に伴う SO_4^{2-} イオンが H^+ イオンと結合して HSO_4^- イオンを形成するため、 H^+ イオン濃度が減少することが導電率を低下させていることを示している。

亜鉛電解液についても図 2 と同様の関係が得られ、図 3 に著者の測定値⁽¹²⁾を示す。亜鉛電解液の中に Mg が蓄積し、電力原単位が上昇する問題が生じ、現在は亜鉛電解液の一部を抜き出して Mg を除去し、Mg をあるレベル以下に保つようにしている。この問題の主要原因は Mg の原子量が 24.3 であるから、Zn の 65.4 に比して $\frac{1}{3}$ に近く、Mg の少量でも増すと導電率が低下し、電解液の抵抗が増すことにある。

図 3 亜鉛電解液の比導電率と $2[H_2SO_4] - [SO_4]_T$ の関係。
(Zn 50~70 kg/m³, Mg 0~20 kg/m³)
(H₂SO₄ 150~175 kg/m³, 313 K)

6. そ の 他

湿式製錬で取り扱う水溶液は高濃度の強電解質溶液であることが多い。最近強電解質溶液の活量係数の測定結果や推定方法が報告されている。湿式製錬反応を考えると、化学分析で得られたイオンの全濃度から、反応に関与するイオン種の濃度を推定することができれば、反応機構もより明確になり、合理的な方法の発見につながるものと思われ、強電解質溶液の活量係数はこれからの湿式製錬の発展に欠くことができない。活量係数の測定法として色々な方法があるが、等圧法(isopiestic method)は水溶液の水の蒸気圧を測定することによって

水溶液中のイオン種の平均活量係数を求める方法で、これも湿式製錬に間接的に水のかかわる役割と考えられるが、最近真嶋、栗倉⁽¹⁴⁾による総説も発表されており、ここでは割愛することとした。

7. お わ り に

湿式製錬における水の役割を考えてみて、水に対する考慮が十分とはいえないことを痛感した。固体-液体の不均一反応を取り扱うときは、固体に関心を寄せるのが普通である。これからは溶液側に対しても同様の関心を持って現象を観察する必要がある。

書きすすむうちに著者の理解を越える分野が多く、この問題が奥深いことを知らされた。もし興味を持たれる方があり、これからの新しい発展につながる仕事をしていただければ、幸である。

最後に 前会報編集委員長 本間敏夫先生に 1 年前から執筆を依頼されながら、長い間完成せず、本間先生はじめ企画された広川、杉本両先生や会報編集係の方々にご迷惑をおかけした。深くお詫びするとともに、激励下さったことに対し深く謝意を表する。

文 献

- (1) 日本化学会編：化学便覧，基礎編，(1985)，II，p.166，
- (2) 大滝仁志，山口敏男：日本金属学会会報，**23** (1984)，221．
- (3) 槌田竜太郎：分析化学，**4**(1955)，127．
- (4) 上野景平：入門キレート化学，南江堂，(1969)，p.13．
- (5) S.E.Posnjak and H.E.Merwin：J.Amer.Chem.Soc.，**44**(1922)，1965．
- (6) C.J.Haigh：Proc. Aust. Inst. Min. Met.，Sept.，(1967)，49；G.Steintveit：Erzmetall，**23**(1970)，532；V.Arregui，A.R.Gordon and G.Steintveit：Lead-Zinc-Tin '80，Ed. by J.M.Cigan，T.S.Mackey，T.J.O'Keefe，TMS-AIME，(1980)，p.97．
- (7) 戸沢一光：東北大学選研彙報，**28**(1972)，237．
- (8) P.T.Davey and T.R.Scott：Hydrometallurgy，**2**(1976)，25．
- (9) 真栄城 勇：日本鉱業会誌，**90**(1970)，467．
沢口藤雄：日本鉱業会誌，**99**(1983)，517．
- (10) R.A.Robinson and R.H.Stokes：Electrolyte Solutions，Butterworth，London，(1970)，p.463．
- (11) 大滝仁志，田中元治，舟橋重信：溶液反応の化学，学会出版センター，(1977)，p.27．
- (12) S.Skowronski and E.A.Reinoso：Trans. Am. Electrochem. Soc.，**52**(1927)，205．
- (13) K.Tozawa and K.Sasaki，Y.Umetzu：Hydrometallurgy，Research，Development and Plant Practice，The Metallurgical Society of AIME，(1983)，375．
- (14) 真嶋 宏，栗倉泰弘：日本鉱業会誌：**100**(1984)，465；日本金属学会会報，**23**(1984)，844．