

1. Die Analyse «scheinbar einfacher» kernmagnetischer Resonanzspektren

von P. Diehl

(11. X. 63)

1. Einführung. — Die explizite Angabe von Energien und Intensitäten von Kernresonanzspektren ist bekanntlich nur in wenigen einfachen Fällen möglich [1]¹⁾. Die Analyse eines Spektrums besteht im wesentlichen in der Zuordnung der Linien. Unter gewissen Bedingungen ist nun aber die Zuordnung erschwert, weil die Zahl der sichtbaren Linien kleiner ist als die theoretisch erwartete; die Spektren sind «scheinbar einfach». Es können entweder mehrere Linien mit angenähert oder exakt derselben Energie überlappen oder die Intensitäten einzelner Linien sind für den Nachweis zu gering.

Die Bedingungen für das Auftreten «scheinbar einfacher» Spektren der Typen ABX , A_2X_2 und $ABXY$ wurden von ABRAHAM & BERNSTEIN [2] hergeleitet. Die Autoren benützten dabei sowohl für die allgemeinen Bedingungen (Grössenverhältnisse von Spin-Kopplungen im Vergleich zu chemischen Verschiebungen) als auch für die speziellen experimentellen Bedingungen (Grössenverhältnisse von Funktionen der Spin-Kopplungen und der chemischen Verschiebungen im Vergleich zu Linienbreiten und Linienamplituden) die expliziten Tabellen der Energien und Intensitäten der Linien.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, dass eine wesentliche Verallgemeinerung und Vereinfachung der Diskussion möglich ist. So zum Beispiel lässt sich die Form von «scheinbar einfachen» Spektren ohne Kenntnis der expliziten Ausdrücke für Energien und Intensitäten der Linien herleiten. Es werden dazu zwei wie folgt kurz zusammengefasste Arbeiten [3] von POPLE, SCHAEFER und DIEHL benützt: Es wird zuerst festgestellt, dass sich im Fall von ABX_q -Spektren das quantenmechanische Problem stark vereinfachen lässt, weil seine HAMILTON-Funktion effektiv nur von der Z -Komponente des X -Spins abhängt. Der AB -Teil eines ABX_q -Spektrums lässt sich direkt aus dem einfachen AB -Spektrum herleiten, indem die LARMOR-Frequenzen ν_A und ν_B durch effektive LARMOR-Frequenzen $\nu'_A = \nu_A + x J_{AX}$ und $\nu'_B = \nu_B + x J_{BX}$ ersetzt werden. Die Bedeutung der verschiedenen Symbole ist die folgende: ν_A , ν_B = LARMOR-Frequenzen des A - bzw. B -Kerns, x = Z -Komponente des X -Spins, J_{AX} , J_{BX} = Spin-Kopplung zwischen dem A - bzw. B -Kern und dem X -Kern. Das Spektrum besteht also aus einer Überlagerung von $q + 1$ einfachen AB -Spektren, die durch die x -Werte $-q/2, -q/2 + 1, \dots + q/2 - 1, + q/2$ charakterisiert sind. Da eine derartige Vereinfachung der Theorie nicht von der Kompliziertheit der stark gekoppelten Gruppe ($A_m B_n \dots$) abhängt, gilt allgemein, dass der $A_m B_n \dots$ -Teil eines $A_m B_n \dots R_q^* X_q^* \dots$ -Spektrums aus einer Überlagerung von $(p + 1) \cdot (q + 1) \dots$ einfachen

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 7.

$A_m B_n \dots$ -Subspektren besteht. Der Unterschied der chemischen Verschiebung innerhalb eines $A_m B_n$ -Subspektrums ist im $A_m B_n R_p^* X_q^*$ -Fall durch die Differenz effektiver LARMOR-Frequenzen:

$$\begin{aligned} \delta'_{AB} &= \nu'_A - \nu'_B = \nu_A + r J_{AR} + x J_{AX} - (\nu_B + r J_{BR} + x J_{BX}) \\ &= \nu_A - \nu_B + r (J_{AR} - J_{BR}) + x (J_{AX} - J_{BX}) \\ &= \delta_{AB} + r (J_{AR} - J_{BR}) + x (J_{AX} - J_{BX}) \end{aligned} \quad (\text{I})$$

charakterisiert. ($r = Z$ -Komponente des R -Spins.)

Die Lage des Schwerpunktes eines Subspektrums δ_s erhalten wir aus den effektiven LARMOR-Frequenzen wie folgt:

$$\delta_s = \frac{m\nu'_A + n\nu'_B}{m+n} = \frac{m\nu_A + n\nu_B}{m+n} + \frac{r[mJ_{AR} + nJ_{BR}] + x[mJ_{AX} + nJ_{BX}]}{m+n} \quad (\text{II})$$

Ferner ist die Intensität eines Subspektrums proportional zu $n_p(r) \cdot n_q(x)$, wobei

$$n_q(x) = \frac{q!}{\left(\frac{1}{2}q - x\right)! \left(\frac{1}{2}q + x\right)!}. \quad (\text{III})$$

Voraussetzung für diese Vereinfachungen ist die Existenz einer einzigen Spin-Kopplungskonstante zwischen je einer Gruppe des stark gekoppelten Teils ($A_m B_n$) und des schwach gekoppelten Teils ($R_p^* X_q^* \dots$). Diese Voraussetzung wird durch den verwendeten Stern-Index angedeutet.

2. Bedingungen für die Existenz scheinbar einfacher Spektren des Typs $A_m^* B_n^* \dots R_p^* X_q^* \dots$ und ihre Form. – 2.1. *Allgemeine Bedingungen.* Die in Abschnitt 1 gemachten Feststellungen sollen im Folgenden auf den etwas spezielleren Typ $A_m^* B_n^* R_p^* X_q^*$ angewendet werden. Dieser Typ hat die Eigenschaft, dass zwischen zwei beliebigen Kerngruppen des ganzen Spektrums nur je eine Kopplung vorhanden ist, es fällt also zum Beispiel das AB_2C_2X -Spektrum des Fluorbenzols, das zwischen den B - und C -Kernen zwei verschiedene Kopplungskonstanten aufweist, nicht in diese Klasse.

Scheinbar einfache Spektren können nun allgemein durch Degenerieren eines oder mehrerer der in Abschnitt 1 beschriebenen Subspektren zu je einer einzigen Linie entstehen. Für eine derartige Degeneration ist es nötig, dass die Kopplungskonstanten der stark gekoppelten Gruppen gross gegenüber den Differenzen der effektiven LARMOR-Frequenzen werden:

$$J_{AB} \gg \delta_{AB} + r (J_{AR} - J_{BR}) + x (J_{AX} - J_{BX}). \quad (\text{IV})$$

Sind sämtliche Subspektren degeneriert, so erscheint, wie sich aus Beziehung (II) herleiten lässt, ein Multiplettspektrum der Ordnung $(p+1)$ mit einer Aufspaltung von $(m J_{AR} + n J_{BR})/(m+n)$, dessen einzelne Linien wiederum eine Multiplettaufspaltung der Ordnung $(q+1)$ sowie der Grösse $(m J_{AX} + n J_{BX})/(m+n)$ aufweisen. Im einfachen Fall eines ABX -Spektrums entsteht also zum Beispiel ein Dublett mit der Aufspaltung $1/2 (J_{AX} + J_{BX})$. Das Spektrum ist «scheinbar einfach»; es täuscht eine identische Kopplungskonstante zwischen den Kernen A bzw. B und X vor.

2.2. *Spezielle Bedingungen.* Die allgemeine Ungleichung (IV) weist verschiedene Lösungen auf. Einzelne Subspektren können exakt degenerieren, falls die rechte Seite der Ungleichung $= 0$ wird. Dies ist zum Beispiel möglich dadurch, dass r und x , die Z -Komponenten der R - und X -Spins, positive und negative Werte annehmen können. Für eine Degeneration sämtlicher Subspektren muss die Ungleichung für sämtliche

r - und x -Werte, insbesondere auch für ihre Maximalwerte $r = p/2$ und $x = q/2$ erfüllt sein. Da es sich in diesem Fall nicht um eine exakte Degeneration handeln kann (die rechte Seite der Ungleichung bleibt $\neq 0$), müssen wir spezielle Bedingungen für das angenäherte Degenerieren berechnen, d. h. wir brauchen Bedingungen für das Überlappen und das Verschwinden von Linien unter der Voraussetzung, dass der Unterschied der effektiven LARMOR-Frequenzen gegen den Wert Null strebt.

Das Problem der «scheinbar einfachen» Spektren ist somit auf die Analyse von Kernresonanzspektren in schwachen Magnetfeldern zurückgeführt, wobei die chemische Verschiebung δ_{AB} durch die effektive chemische Verschiebung $\delta_{AB} + r (J_{AR} - J_{BR}) + x (J_{AX} - J_{BX})$ ersetzt werden muss.

Die Frage, bei welchem Magnetfeld $H_0 > 0$ ein $A_n^* B_n^*$ -Spektrum experimentell als eine einzige Linie beobachtet wird, lässt sich allgemein nicht beantworten, da eine explizite Darstellung der Lagen und Intensitäten von Linien für $A_n^* B_n^*$ -Spektren nicht möglich ist. Wir beschränken uns deshalb im Folgenden vorerst auf Spektren des Typs $A_n^* B X_q^*$.

Die Verallgemeinerung auf weitere schwach gekoppelte Kerne (zum Beispiel R_p^*) ist einfach und kann aus der vorhergehenden Diskussion abgeleitet werden.

3. «Scheinbar einfache» Spektren des Typs $A_n^* B X_q^*$ – Aus den vorhergehenden Abschnitten folgt, dass für

$$J_{AB} \gg \delta_{AB} + \frac{q}{2} (J_{AX} - J_{BX}) \quad (\text{V})$$

der $A_n^* B$ -Teil eines $A_n^* B X_q^*$ -Spektrums in ein Multiplett der Ordnung $(q + 1)$ und der Aufspaltung $(n J_{AX} + J_{BX}) / (n + 1)$ übergeht.

Für die Herleitung spezieller Bedingungen benötigen wir eine Tabelle der Energien und Intensitäten von Linien eines $A_n^* B$ -Spektrums unter der Voraussetzung $J_{AB} \gg \delta_{AB}$. Eine solche lässt sich zum Beispiel aus den Angaben von CORIO [1] durch Entwickeln nach Grössen δ_{AB}/J_{AB} und δ_{AB}^2/J_{AB}^2 herleiten. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

3.1. *ABX-Spektren.* Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass in AB -Spektren nur die Linien A_1 , A_2 , B_1 und B_2 existieren. Die Linien A_1 und B_2 verschwinden für $J \gg \delta$ proportional

$$\frac{\delta^2 \cdot 8 I}{J^2 \cdot (2 I + 1)^3} = \frac{\delta^2}{2 J^2}.$$

Die nicht verschwindenden Linien A_2 und B_1 haben den Abstand

$$\frac{\delta^2 \cdot 8 I}{J \cdot (2 I + 1)^3} = \frac{\delta^2}{2 J}.$$

Bezeichnen wir mit $A_{1/2}$ den kleinsten noch experimentell auflösbaren Linienabstand und mit i den kleinsten noch nachweisbaren Bruchteil der Totalintensität eines Spektrums, so erhalten wir, indem wir in den obigen Beziehungen an Stelle von δ den Unterschied der effektiven LARMOR-Frequenzen $\delta' = \delta + 1/2 (J_{AX} - J_{BX})$ einsetzen, in Übereinstimmung mit ABRAHAM & BERNSTEIN [2] die folgenden Bedingungen für das Auftreten «scheinbar einfacher» Spektren:

$$\frac{[\delta + 1/2 (J_{AX} - J_{BX})]^2}{2 J} < A_{1/2} \quad (\text{VI})$$

$$\frac{[\delta + 1/2 (J_{AX} - J_{BX})]^2}{2 J^2} < i. \quad (\text{VII})$$

Resonanzfrequenzen und relative Intensitäten für das A_n^*B -Spektrum [$J_{AB} \gg \delta_{AB}$]

Abkürzungen und Bezeichnungen:

$$J = J_{AB}; \delta = \delta_{AB}$$

$$m = m_A = \text{Spin-Quantenzahl der } A\text{-Gruppe}$$

$$I = I_A = \text{Totalspin der } A\text{-Gruppe}$$

$$g = g_I = \text{Statistisches Gewicht der Spinfunktion}$$

$$g_I = \frac{n!(2I+1)}{(n/2+I+1)!(n/2-I)!}$$

Übergang in der Grenze $J \rightarrow 0$	Intensitäten	Frequenzen
Übergänge der A -Gruppe		
1. $A_{I,I} B_{1/2,1/2} \rightarrow A_{I,I-1} B_{1/2,1/2}$	$g \cdot \frac{\delta^2}{J^2} \frac{8I}{(2I+1)^3}$	$J(I+1/2) + \frac{\delta}{2I+1} + \frac{\delta^2}{2J} \frac{8I}{(2I+1)^3}$
2. $A_{I,-I+1} B_{1/2,1/2} \rightarrow A_{I,-I} B_{1/2,1/2}$	$g \left[(2I+1) - \frac{\delta^2}{J^2} \frac{8I}{(2I+1)^3} \right]$	$\frac{\delta \cdot 2I}{2I+1} + \frac{\delta^2}{2J} \frac{8I}{(2I+1)^3}$
3. $A_{I,m} B_{1/2,1/2} \rightarrow A_{I,m-1} B_{1/2,1/2}$	$g \left[I^2 - m^2 \right] \left[1 + \frac{\delta^2}{J^2} \frac{8(I+1)}{(2I+1)^4} \right]$	$\frac{\delta \cdot 2(I+1)}{2I+1} + \frac{\delta^2}{2J} \frac{8m}{(2I+1)^3}$
4. $A_{I,m+1} B_{1/2,1/2} \rightarrow A_{I,m} B_{1/2,1/2}$	$g \left[(I+1)^2 - m^2 \right] \left[1 - \frac{\delta^2}{J^2} \frac{8I}{(2I+1)^4} \right]$	$\frac{\delta \cdot 2I}{2I+1} - \frac{\delta^2}{2J} \frac{8m}{(2I+1)^3}$
Übergänge der B -Gruppe		
1. $A_{I,I} B_{1/2,1/2} \rightarrow A_{I,I} B_{1/2,-1/2}$	$g \left[(2I+1) - \frac{\delta^2}{J^2} \frac{8I}{(2I+1)^3} \right]$	$\frac{\delta \cdot 2I}{2I+1} - \frac{\delta^2}{2J} \frac{8I}{(2I+1)^3}$
2. $A_{I,-I} B_{1/2,1/2} \rightarrow A_{I,-I} B_{1/2,-1/2}$	$g \cdot \frac{\delta^2}{J^2} \frac{8I}{(2I+1)^3}$	$-J(I+1/2) - \frac{\delta}{2I+1} - \frac{\delta^2}{2J} \frac{8I}{(2I+1)^3}$
3. $A_{I,m} B_{1/2,1/2} \rightarrow A_{I,m} B_{1/2,-1/2}$	$g \cdot \frac{\delta^2}{J^2} \frac{4(I-m)(I-m+1)}{(2I+1)^4}$	$-J(I+1/2) - \frac{\delta[2(I+m)+1]}{2I+1} - \frac{\delta^2}{2J} \frac{8[I(I+1)-m^2]}{(2I+1)^3}$
Gemischte Übergänge		
4. $A_{I,m+1} B_{1/2,-1/2} \rightarrow A_{I,m-1} B_{1/2,1/2}$	$g \cdot \frac{\delta^2}{J^2} \frac{4(I+m)(I+m+1)}{(2I+1)^4}$	$J(I+1/2) + \frac{\delta[2(I-m)+1]}{2I+1} + \frac{\delta^2}{2J} \frac{8[I(I+1)-m^2]}{(2I+1)^3}$

3.2. A_n^*BX -Spektren. Für Spektren des Typs A_n^*B mit $n > 1$ werden die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Es treten allgemein Linien endlicher Amplitude mit einem Frequenzunterschied der Grössenordnung δ auf. (A_2, A_3, A_4, B_1 .) Die Spektren werden deshalb unter der folgenden Bedingung «scheinbar einfach»:

$$\delta' = \frac{n}{n+1} [\delta + 1/2(J_{AX} - J_{BX})] < \Delta_{1/2} \quad (\text{VIII})$$

Für das Auftreten «scheinbar einfacher» Spektren bedeutet dies im praktischen Fall mit $n = 2$ und $\Delta_{1/2} = 0,3$ Hz, dass für eine chemische Verschiebung von $\delta = 0$ die Differenz der Spin-Kopplungen J_{AX} und J_{BX} kleiner als 1 Hz sein muss, während für den AB -Fall ($n = 1$) unter den gleichen Bedingungen ($J_{AB} = 8$ Hz) nach Bedingung (VI) der Kopplungsunterschied 4,5 Hz betragen darf.

Während im AB -Fall die Bedingungen (VI) und (VII) für das Vorhandensein scheinbar einfacher Spektren wichtig sind, ist im A_n^*B -Fall mit $n > 1$ die Amplitudenbedingung unwesentlich, weil für $\delta \rightarrow 0$ die Linien vom Typ A_1, B_2 und A_3 verschwinden, bevor die Linien A_2, A_3, A_4 und B_1 überlappen.

3.3. Vergleich von ABX - mit A_2^*BX -Spektren. Die in den vorhergehenden Abschnitten gefundenen Bedingungen für «scheinbar einfache» Spektren sollen im Folgenden am AB - bzw. A_2^*B -Teil von ABX - bzw. A_2^*BX -Spektren als Anwendung gezeigt werden.

Die Figur zeigt unter *a* Spektren unter der Bedingung $\delta_{AB} > 1/2 (J_{AX} - J_{BX})$. Die Subspektren für die beiden x -Werte $+1/2$ und $-1/2$ sind voll ausgebildet. Sie werden in den Figuren durch dicke und dünne Linien angedeutet.

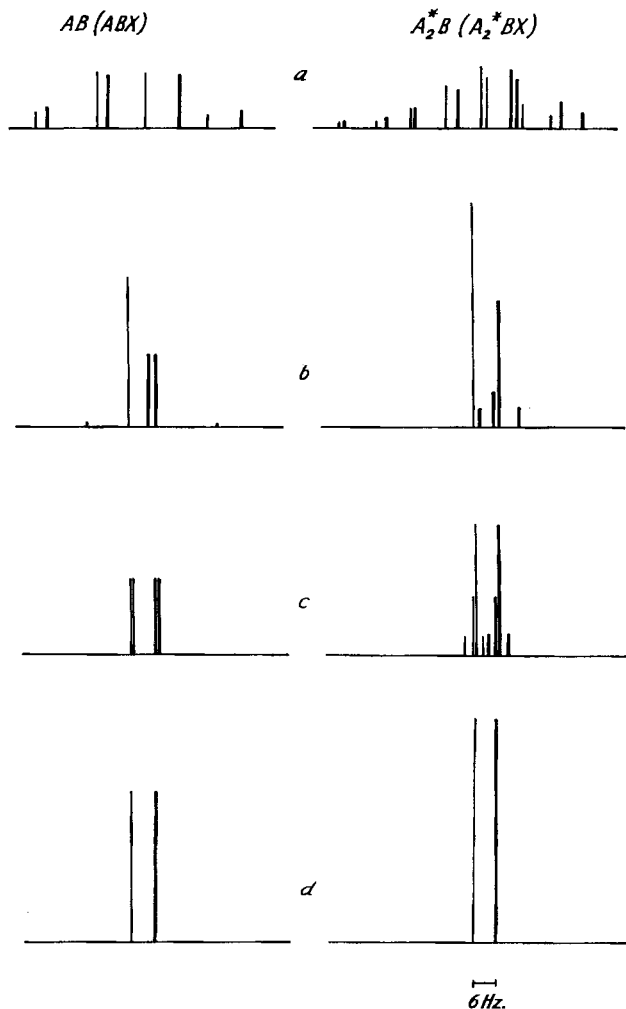
In *b* ist die chemische Verschiebung so weit reduziert, dass $\delta_{AB} = 1/2 (J_{AX} - J_{BX})$. Von den beiden effektiven Verschiebungsdifferenzen der Subspektren $\delta \pm 1/2 (J_{AX} - J_{BX})$ wird die eine gleich Null, je ein Subspektrum degeneriert zu einer einzigen Linie.

Wird die chemische Verschiebung $\delta = 0$, so erhalten wir je zwei identische Subspektren (siehe *c*). Im ABX -Fall sind die Spektren beinahe degeneriert. Der Abstand der Restlinien eines Subspektrums beträgt nur noch 0,6 Hz. Im Gegensatz dazu treten, wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, im A_2^*BX -Fall Restlinien endlicher Amplitude im Abstand δ' auf, das Spektrum ist noch deutlich als A_2^*BX -Spektrum mit $J_{AX} \neq J_{BX}$ zu erkennen.

Erst für $1/2 (J_{AX} - J_{BX}) \ll J_{AB}$ (siehe *d*) sind beide Spektren degeneriert, es erscheint je ein Dublett mit der Aufspaltung $1/2 (J_{AX} + J_{BX})$.

4. Scheinbar einfache Spektren des Typs A_2B_2X . – In den vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass die speziellen Bedingungen für das Auftreten scheinbar einfacher Spektren vom Typ A_2B_2X aus dem A_2B_2 -Spektrum hergeleitet werden können. Es muss dabei δ_{AB} durch die Differenz der effektiven LARMOR-Frequenzen $\delta' = \delta_{AB} \pm 1/2 (J_{AX} - J_{BX})$ ersetzt werden, und es müssen die Grenzwerte der Energien und Intensitäten der Übergänge für $\delta' \rightarrow 0$ untersucht werden.

Während für $A_2^*B_2^*$ -Spektren Energien und Intensitäten der Linien für $\delta' \rightarrow 0$ explizit darstellbar sind [1], ist dies für A_2B_2 -Spektren nur für die Hälfte der Linien möglich. $A_2^*B_2^*$ -Spektren degenerieren für $\delta' \rightarrow 0$ auf ähnliche Art wie A_n^*B -Spektren. Es treten Linien endlicher Amplitude im Abstand δ' auf. SCHAEFER & SCHNEIDER [4]



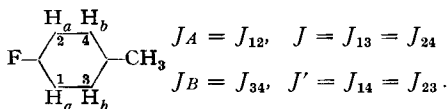
*AB- und A_2^*B -Teile von ABX- und A_2^*BX -Spektren für:*

- a:* $\delta_{AB} = 28$ Hz, $J_{AB} = 16$ Hz, $J_{AX} = 10$ Hz, $J_{BX} = 2$ Hz; $\delta_{AB} > 1/2(J_{AX} - J_{BX})$
b: $\delta_{AB} = 4$ Hz, $J_{AB} = 16$ Hz, $J_{AX} = 10$ Hz, $J_{BX} = 2$ Hz; $\delta_{AB} = 1/2(J_{AX} - J_{BX})$
c: $\delta_{AB} = 0$ Hz, $J_{AB} = 16$ Hz, $J_{AX} = 10$ Hz, $J_{BX} = 2$ Hz
d: $\delta_{AB} = 0$ Hz, $J_{AB} = 16$ Hz, $1/2(J_{AX} - J_{BX}) \ll J_{AB}$

stellten andererseits fest, dass im Fall des A_2B_2X -Spektrums von *p*-Fluortoluol im Lösungsmittel Benzol ein «scheinbar einfaches» Spektrum für $\delta = 0$ und $1/2(J_{AX} - J_{BX}) = 1,4$ Hz auftritt. Dies ist nur möglich, wenn A_2B_2 -Spektrern auf gleiche Art wie AB -Spektrern degenerieren.

Es zeigt sich nun, dass diejenigen Linien, welche für das langsame Degenerieren des $A_2^*B_2^*$ -Spektrums verantwortlich sind, im Fall des A_2B_2 -Spektrums explizit angegeben werden können. Ihr Abstand ist gegeben durch den Ausdruck:

$$d = \frac{\delta \cdot (J_A - J_B)}{2\sqrt{(J - J')^2 + (J_A - J_B)^2}} \quad (\text{IX})$$



Für *p*-Fluortoluol gilt $J_A = J_B$, d wird = 0. Für das Auftreten eines scheinbar einfachen Spektrums muss somit nur noch eine Amplitudenbedingung (X) erfüllt sein:

$$\frac{[\delta + 1/2 (J_{AX} - J_{BX})]^2 [J - J']^2}{2 [(J - J')^2 + (J_A - J_B)^2]} < i \quad (\text{X})$$

Im Fall des *p*-Fluortoluols ist $J_A = J_B$ und $J' \sim 0$. Die Bedingung (X) geht somit in die bekannte Bedingung (VII) für *ABX*-Spektren über.

SUMMARY

The theory of observed spectra that give less than the theoretical number of transitions, *i.e.* apparently simple spectra, is studied. The general conditions for the existence of such spectra of the type $A_m^* B_n^* \dots R_p^* X_q^* \dots$ are discussed in terms of effective LARMOR-frequencies. Explicit experimental conditions for which observed spectra are apparently simple are given for spectra of the type $A_n^* B X_q^*$ as well as $A_2 B_2 X$.

Physikalisches Institut der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. L. CORIO, Chem. Reviews 60, 363 (1960).
 [2] R. J. ABRAHAM & H. J. BERNSTEIN, Canad. J. Chemistry 39, 216 (1961).
 [3] J. A. POPLE & T. SCHAEFER, Mol. Physics 3, 547 (1960); P. DIEHL & J. A. POPLE, *ibid.* 3, 557 (1960).
 [4] T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chemistry 37, 2078 (1959).

2. Bildung und Struktur von Silicium-Komplexen

von H. Bartels und H. Erlenmeyer

(15. X. 63)

Silikatbakterien sind in der Lage, sich mit Hilfe der von ihnen abgebauten Silikat-Substrate auch dann zu ernähren, wenn diese nur Spuren von Stickstoff und Phosphor enthalten; Silicium ist für ihre Ernährung am bedeutsamsten^[1]¹⁾. Auch *Aspergillus niger* kann offenbar Silicium verwerten: diese Pilzart wächst bei Gegenwart von Silicium auch in phosphatfreier Lösung^[2].

Andere Befunde weisen ebenfalls darauf hin, dass Silicium biochemisch eine aktivere Rolle spielt, als bisher von der anorganischen Chemie her angenommen werden konnte. So ist es vermutlich für die Entstehung der Silicose – der Staublungen-

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 12.