

تجارب مختبر الكيمياء اللاعضوية – المرحلة الثانية للعام الدراسي (2019-2020)

مشرفو المختبر :

أ.د. باسمة محسن سرحان

أ.د. تغريد هاشم النور

أ.د. لقاء خالد

أ.م.د. رحاب كاظم

أ.م.د. ورود علي

م.د. ايناس جاسم

منتسبو المختبر :

أ.م. شذى محمد حسن عبيد

م. علي نبيل نصيف

م.م. نور محمد

م.م. علي مضر (طالب دكتوراه).

م.م. هدى عبدالمهدي عبدالهادي (محاضرة خارجية لطلاب المسائي).

ك.أ. أمامة بهجت.

المقدمة : في هذه التجارب سيتم دراسة مجاميع الجدول الدوري للعناصر الرئيسية مع إجراء تجارب

لبعض العناصر لكل مجموعة من المجاميع السبعة للجدول الدوري . وسيتم من تمكين الطالب من التعرف على الجدول الدوري للعناصر من حيث تقسيمه الى دورات ومجاميع للعناصر النموذجية (الرئيسية) والعناصر الانتقالية الرئيسية والداخلية . ومعرفة الطالب في أخذ فكرة مفصلة عن المواد الخطرة بالمختبر كالحوامض والقواعد مع ذكر طرائق السلامة من هذه المواد . مع إعطاء فكرة مفصلة للطلاب من خلال التعرف حول التجارب التي ستجرى بالمختبر من حيث المواد الكيميائية والأجهزة والأدوات الزجاجية . ومن ثم سيقوم الطلاب بإجراء عدد من التجارب التي تخص بعض عناصر الجدول الدوري مع دراسة خواص كل مجموعة من الجدول الدوري ، ومن خلال هذه التجارب سيتعرف الطالب على المخاطر المتوقعة لكل المواد الكيميائية الداخلة في كل تجربة من تجارب المختبر . وبالتالي يتقن الطالب في إجراء الكثير من التجارب المتنوعة والمفيدة حول عدد من عناصر المجاميع السبعة في الجدول الدوري خلال العام الدراسي ، ويتقن الطالب في البحث بالمصادر الخارجية كالمكتبة والأنترنيت من خلال إعطاء أنشطة خارجية في كل تجربة من تجارب المختبر .

فوجد أن تفعيل المختبر وإجراء الأنشطة العملية تحقق عدة أمور منها :

- 1- تُنمي في الطالب مهارات التفكير العلمي (الملاحظة ، وتحديد المشكلة، وفرض الفروض، وإختبار الفروض، وإختيار الفرض الصحيح ، الإستنتاج والتعميم)
- 2- تنمية القدرة على حل المشكلات والتفكير الإبداعي .
- 3- تمكن الطالب من تكوين المفاهيم بدلاً من المعرفة المجردة .
- 4- تساعد الطالب على تكوين الميول والإتجاهات العلمية ونوع الإختصاص في المستقبل .
- 5- تساعد على ترسيخ المعلومة وبقاء أثر التعلم فترة أطول .

- 6- تكسب الطالب طرق التعامل مع الأدوات المخبرية والمواد الكيميائية والتعرف على مخاطرها عن قرب وفهم قوانين وقواعد السلامة في المختبر وتطبيقها والمحافظة على سير العمل والآلات والأجهزة الموجودة في المختبر.
- 7- بث روح التعاون بين الطلاب بين المجاميع المخبرية .

وقبل البداية بتجارب المختبر ، سيتعلم الطالب حول توجيهات مختبرية وتعليمات عامة - نموذج كتابة التقرير عن التجربة - التعرف على الأدوات والأجهزة المستخدمة في مختبر الكيمياء ، توضيح الطريقة الصحيحة للتعامل مع الأجهزة ، مبادئ السلامة الأمنية ، مخاطر المواد الكيميائية ، بطاقات التعريف ، قواعد السلامة في تخزين وتداول المواد الكيميائية ، الإشارة الى الإستعمالات الخاطئة والصحيحة بشكل مخططات او صور او رسوم توضيحية وبعض الإسعافات الأولية .

وكذلك إعطاء معلومات حول الجدول الدوري للعناصر (Periodic table of elements) من حيث تقسيم عناصر الجدول الدوري . لقد كان أول تصنيف شامل وناجح الذي وضعه كل من العالم الكيميائي الروسي دميتري مندليف (Mendeleev)) والفيزيائي الألماني لوثر ماير (Lothor Meyer) سنة 1869 والذي أعتد على فكرة ترتيب العناصر في دورات أفقية ومجموعات رأسية حسب تزايد كتلتها الذرية وفي نفس الوقت تشابهها في الخواص الكيميائية . ومن التجارب التي سيتعلمها الطالب في المختبر هي :

تجربة (1) : الحوامض والقواعد والأملاح (Acids bases and salts) :

المقدمة : ومن المعروف فالحوامض هي المواد التي تتفكك في المحلول المائي لتعطي بروتونات. والقواعد هي المواد التي تتفكك في المحاليل المائية لتعطي أيونات الهيدروكسيد، أو التي تتفاعل مع البروتونات المائية. بينما المواد الأمفوتيرية التي تحمل خواص الحامض والقاعدة . وتم دراسة مفهوم الحوامض والقواعد بثلاث نظريات حديثة التي تبين تعاريف الحوامض والقواعد وهي نظرية أرينيوس ونظرية برونشتيد- لوري ونظرية لويس .

تجربة (2) : تحضير هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) :

المقدمة : يحضر هيدروكسيد الصوديوم طريقة كوساك (Method Cusack) من تفاعل كربونات الصوديوم مع هيدروكسيد الكالسيوم . يسخن المزيج ثم تترك كربونات الكالسيوم لتركد ثم يفصل المحلول الرائق بطريقة التصفوق (decantation) . في الصناعة يركز محلول هيدروكسيد الصوديوم وتضخ الى السوق على هيئة أقراص .

تجربة (3) : تعيين التركيز المولاري لهيدروكسيد الصوديوم (Determination of molar concentration for sodium hydroxide)

المقدمة : في هذه التجربة يحتاج الطالب الى إجراء التسحيح وهي العملية التي تُستخدم لتعيين كمية المادة المذابة في المحلول (أي تركيزها) وتسمى (بالمادة المسححة) من خلال إضافة حجم مضبوط من محلول قياسي ليتفاعل مع كمية المادة المسححة ويعرف (بالمسحح) ، ويتم قياس حجمه بعناية باستخدام سحاحة من معرفة حجم ودرجة تركيز المسحح يمكن تعيين كمية المادة المسححة . وكذلك يحتاج الى تحضير محلول قياسية من حامض الهيدروكلوريك ومن مواصفات المحلول القياسي (Specifications of the standard solution) هي :

- أن يبقى تركيزه ثابت لبضعة اشهر .
- أن يكون التفاعل بين مادة المحلول القياسي والمادة المراد تقديرها تفاعلاً آتياً وسريعاً .
- أن يكون التفاعل تام وغير عكسي وذلك ضروري للحصول على نقطة تكافؤ واضحة .
- امكانية التعبير عن التفاعلات بالمعادلات الكيميائية المتوازنة .

- أن يعطي كاشف المحلول القياسي نقطة تكافؤ واضحة يعول عليها حسابياً في تقدير المادة المجهولة .
المادة المستعملة في تحضير المحلول القياسي تسمى المادة القياسية الأولية (Primery standard material والتي يمكن تحضير المحلول منها بالوزن المباشر .

تجربة (4) : تقدير الكربونات والهيدروكسيد في خليط منهما (Determination of cabonate and hydroxide in their mixture)

المقدمة : يمكن تسحيح الكربونات باستعمال دليل الفينولفثالين أولاً ثم دليل المثل البرتقالي ، حيث سيكون الحجم الكلي للحامض المستعمل حتى نقطة نهاية الفينولفثالين يساوي ضعف الحجم الضروري للوصول نقطة نهاية المثل البرتقالي .

تجربة (5) : تنقية ملح الطعام (NaCl) (Purification of sodium chloride)

المقدمة : إن ملح الطعام الخام (غير النقي) الحاوي على الشوائب يكون مر المذاق والشوائب عديدة منها ذائبة وغير ذائبة (والذائبة تشمل الصلبة والغازات) . الشوائب الصلبة الذائبة تشمل أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم والكبريتات ويتم ترسيبها بطريقة كيميائية حيث تحول الشوائب العالقة الى شوائب ثقيلة مترسبة خلال إجراء عملية تنقية لهذا الملح للحصول على ملح نقي .

تجربة (6) : تحضير ملح ثنائي كلوريد البوتاسيوم النحاس ثنائي الماء (2KCl.CuCl₂.2H₂)

(Preparation of potassium copper (II) chloride dihydrate salt)

المقدمة : تقسم الاملاح الى ثلاث أنواع :

1- الملح البسيط (Simple salt)



2- الملح المزدوج (Double salt)



3- الملح المعقد (Complex salt)



تجربة (7) : تحضير شب البوتاس 2KAl(SO₄)₂.12H₂O

(Preparation of potass.alum)

المقدمة : يتكون شب البوتاس من أيوني Al³⁺ و K⁺ من أملاح الكبريتات على شكل بلورات شفافة عديمة اللون . والشب المتكون من نوع الملح المزدوج وليس المعقد بحيث تكون البنية حاوية على الأيونات الموجبة السداسية البنية [Al(H₂O)₆]³⁺ , [K(H₂O)₆]⁺ والأيونين السالبين الكبريتات ، وكلا الأيونين الموجبين ثماني السطوح بينما وحدة خلية البلورة تكون بشكل مكعب .

تجربة (8) : الكشف عن أيونات شب البوتاس

(Detection of the ions in potass.alum)

المقدمة : شب البوتاس هو مادة متبلورة عديمة اللون وكثيرة الذوبان في الماء بشكل إستثنائي ، ففي درجة الصفر المئوي يذوب (4غم) من شب البوتاس في (100سم³) من الماء ولكن في درجة حرارة (100°C) يذوب (357غم) منه في (100سم³) من الماء ، وهذه الميزة تجعله ذات فائدة كبيرة في تنقيته من بعض الشوائب كأملاح الحديد مثلاً الذي يمكن أن ينقى بعمليات في غاية البساطة ليتم الحصول على لونه .

تجربة (9) : حساب عدد جزيئات ماء التبلور في شب البوتاس

(The number of molecules of crystal water in potass.alum)

المقدمة : تنصهر بلورات شب البوتاس في درجة حرارة (92°C) وتفقد الماء فوق هذه الدرجة أي عند درجة حرارة (200°C) بحيث تفقد كل ماء التبلور وتصبح لامانية وتنتفخ متحولة الى كتلة بيضاء إسفنجية مسامية يسمى الشب المحروق (Burnt alum) : وهذا النوع من الشب تكون إذابته بالماء بطيئة وإذا ماكان التسخين شديداً سيتحلل هذا الشب الى كبريتات البوتاسيوم وأوكسيد الألمنيوم (Al₂O₃ وثالث أوكسيد الكبريت SO₃ .

تجربة (10) : تحضير شب الكروم 2KCr(SO₄)₂.12H₂O

(Preparation of chromium alum)

المقدمة : في حالة إستعمال ملح الكروم الذي يكون الكروم فيه في حالة الأوكسدة السداسية لذا يجب إستعمال عامل مختزل مثل كحول أثيلي فأنها تتأكسد الى الألديهيد.

تجربة (11) : الكشف عن أيونات شب الكروم

(Detection of the ions in chromium alum)

المقدمة : إن أيونات الكروم الثلاثي التكافؤ (Cr⁺³) هي الأكثر إستقراراً من جميع الأيونات ذات الشحنة الثلاثية الموجبة للفلزات الأنتقالية ، والذي يظهر بلون أخضر لإملاح الكروم مثل كلوريد الكروم (CrCl₃) أو بلون بنفسجي في المحلول المائي من شب الكروم ذات البلورات البنفسجية الداكنة الذي يذوب بسهولة في الماء .

تجربة (12) : الكشف عن أيونات شب الحديد 2NH₄Fe(SO₄)₂.12H₂O

(Detection of the ions in ferr.)

المقدمة : شب الحديد عبارة عن ملح مزدوج وليس معقد يتكون من اتحاد ملحين بسيطين إحدهما أحادي التكافؤ والآخر ثلاثي التكافؤ من أيوني (NH₄⁺ و Fe⁺³) من أملاح الكبريتات .

تجربة (13) : التمييز بين أيونات الحديد (III) والحديد (II)

(Distinction between ferric and ferrous ions)

المقدمة : الحديد هو العنصر الأول في السلسلة الأنتقالية الأولى الذي ليس له حالة تأكسد تتفق مع العدد الكلي للألكترونات (ثمانية) وحالتا التأكسد الشانعتان هما (3+ , 2+) وهاتان الحالتان أقرب الى بعضهما من حيث الإستقرارية من نفس الحالتين لبقية الفلزات الأنتقالية الأخرى . وثمة سمة مميزة لكيمياء الحديد هي سهولة تحويل إحدى هاتين الحالتين الى الحالة الأخرى بإستعمال عامل مؤكسد معتدل وعامل مختزل معتدل . إن أيون الحديد (II) غير مستقر ثرموديناميكياً تجاه الأوكسجين الجوي ، لذلك يضاف اليه كمية قليلة من حامض الكبريتيك المخفف لمنع أكسدته الى أيون الحديد (III) . من أملاح الحديد هي كلوريد الحديدك (FeCl₃) تظهر من خلال الضوء المنعكس بشكل بلورات خضراء داكنة، ولكن يبدو انها تبتث الضوء البنفسجي والأحمر.

تجربة (14) : دراسة خواص فلز المغنيسيوم (Mg)

(The study of magnesium metal properties)

المقدمة : من أكثر عناصر زمرة القلوية الترابية إستقراراً بسبب وجود غشاء الأوكسيد على السطح الذي يقاوم النفاذية والتآكل بوساطة الماء والأوكسجين مكوناً أوكسيد المغنيسيوم ذا الإستقرارية العالية . ويمكن الحصول على فلز المغنيسيوم صناعياً بعدة طرائق ، والطريقة الأكثر اقتصادياً من الطرائق الأخرى من خلال إجراء عملية إختزال أوكسيد المغنيسيوم بوساطة عنصر السليكون بوجود CaO (الجير الحي) وتحت تأثير تخلخل ضغط للحصول على فلز المغنيسيوم كما في المعادلة الآتية:



ويُعد فلز المغنيسيوم ثالث المعادن إنتشاراً في القشرة الأرضية والإثنان الأوليان هما الحديد والألمنيوم ، ويأتي المغنيسيوم بالمرتبة الثانية بعد الليثيوم من حيث خفة وزنه ولذلك نراه دائماً متحدداً مع الكثير من المواد.

تجربة (15) : تفاعلات أيون المغنيسيوم (Mg⁺²)

(Reactions of the magnesium ion)

المقدمة : يتواجد المغنيسيوم في الطبيعة على شكل سليكات مثل الأسبستوز و كاربونات بشكل مغنيسايت والكلورايد على شكل ملح مزدوج بأسم كارالايت والكبريتات على شكل ملح إيبسوم (MgSO₄·7H₂O) ويستعمل كملين وله طعم لاذع وغير مرغوب به ويكون كثير الذوبان بالماء ، بينما الملح اللاماني يستعمل كمجفف وخاصة للمواد المتعادلة والحامضية .

تجربة (16) : تفاعلات أيونات الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم (Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺²)

(Reactions of the calcium , strontium and barium ions)

المقدمة : تمتاز عناصر الكالسيوم (Ca) والسترونتيوم (Sr) والباريوم (Ba) بأن لها فعالية عالية وتكون مستقرة بالهواء الجاف وتتفاعل بسرعة مع الماء مكونة هيدروكسيدات الفلز مع تحرر غاز الهيدروجين ، وكذلك تذوب بالحوامض المعدنية مع إنبعاث غاز الهيدروجين مكونة كلوريدات الفلز.

تجربة (17) : معقدات الكالسيوم والمغنيسيوم

(Magnesium and calcium complexes)

المقدمة : إن تقدير الكالسيوم والمغنيسيوم بالماء العسر يعني تقدير التراكيز لفلزات الزمرة القلوية الترابية . ويتطلب إستخدام محلول البفر عند التسحيح لتحديد نوع الأيون الفلزي عند pH معين مع وجود ليكاند بالصيغة الملحية وهو أثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك ثنائي الصوديوم (Na₂-EDTA) .

تجربة (18) : تحضير كلوريد الباريوم ثنائي الماء (BaCl₂·2H₂O)

(Preparation of barium chloride dehydrate)

المقدمة : معادلة التفاعل :



تجربة (19) : تحضير بيروكسيد الباريوم (BaO₂)

(Preparation of barium peroxide)

المقدمة : معادلة التفاعل :



تجربة (20) : دراسة بعض تفاعلات بيروكسيد الباريوم

(Study of some barium peroxide reactions)

المقدمة : يسلك البيروكسيد كعامل مؤكسد قوي وذلك لسهولة انفصال الأوكسجين الذي إستطاع أن يؤكسد برادة الحديد الى أيون الحديد (III) بشكل أملاح الكبريتات الذائبة ذات اللون الأصفر. وكذلك يسلك كعامل مختزل فقط مع العوامل المؤكسدة القوية الذي أستطاع أن يزيد العدد التأكسدي لذرة الأوكسجين في البيروكسيد من (-1 ← 0) مع إنطلاق غاز الأوكسجين ، كما في تفاعل البيروكسيد مع محلول برمغنات البوتاسيوم المحمضة ومحلول نترات الفضة .

تجربة (21) : تفاعلات أيون الألمنيوم (Al³⁺)

(Reactions of the aluminum ion)

المقدمة : يمتاز عنصر الألمنيوم (Al) ، بأنه قليل التأثير بحامض الكبريتيك المخفف البارد بينما سريع الإذابة بحامض الكبريتيك المركز الساخن. ويكون غير فعال تجاه حامض النتريك وهذا يعزى الى وجود حماية كافية للأوكسيد بحيث يمنع من تحرر غاز ثنائي أوكسيد النيتروجين (NO₂) . بينما يذوب بسرعة بحامض الهيدروكلوريك المخف مع إنبعث غاز الهيدروجين وكذلك يذوب بمحاليل القواعد الكاوية مكوناً الألومينات .

تجربة (22) : تحضير ثلاثي أوكزالاتو الومينات(III) البوتاسيوم ثلاثي الماء



(Preparation of potassium trioxalato aluminate(III) trihydrate)

المقدمة : المعادلات الخاصة بتحضير المعقد :



تجربة (23) : الكشف عن عنصر معقد الاوكزالات مع الالمنيوم

(Identification of oxalate and aluminum in their complex)

المقدمة : يكون حامض الأوكزاليك النقي مادة بلورية بيضاء اللون مع جزيئين من الماء بصيغة $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ أو $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ويصبح لامائي عند تسخينه الى درجة حرارة (110°C) وعند التسخين الشديد يتحلل الحامض الى H_2O , CO_2 , CO . وهو حامض ثنائي القاعدية ذات قوة معتدلة وتكون أملاحه ذائبة بالماء فقط مع الفلزات القلوية والمغنيسيوم وأيون الحديد (II) بينما باقي

أملاح الأوكزالاات الأخرى لاتذوب أو شحيحة الذوبان بالماء . ومن معقدات حامض الأوكزاليك مع الأيونات الموجبة (الكأتيونات) Fe^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Ni^{+2} مكونة الأيونات السالبة (الأنيونات) $Al(C_2O_4)_3^{-3}$, $[Ni(C_2O_4)_3]^{-4}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$, $[Cr(C_2O_4)_3]^{-3}$ ، ويعد معقد الأيون السالب مع الألمنيوم مثال لمعقدات الألمنيوم ثمانية السطوح .

تجربة (24) : عملية تنقية المياه من الملوثات

(Process of purifying water from pollutants)

المقدمة : إن الفحم أو الكربون الذي يعرف بالجاركول (Charcaol) يستعمل في عدة تطبيقات حياتية , ومن هذه التطبيقات في تنقية المياه الملوثة التي تحمل بعض الشوائب والعوالق الصلبة وبعض الألوان والروائح الغير مرغوب فيها . وتستخدم هذه الطريقة في محطات تحلية المياه أيضاً وفي محطات معالجة المياه الملوثة كمياه المجاري وفي محطات تحلية مياه البحر فتتم العملية على نطاق واسع ، فقد تستعمل بعض المواد الكيميائية كمخثرات ومرسبات لبعض المواد التي لايمكن التخلص منها عن طريق الفحم أو الكربون المنشط .

تجربة (25) : تحضير سداسي ثايويوريا نترات الرصاص

(Preparation of hexa thiourea lead (II) nitrate)

المقدمة : معادلة التفاعل :



تجربة (26) : تحضير كبريتات رباعي أمين النحاس أحادي الماء

(Preparation of tetraammine copper (II)sulphate monohydrate)

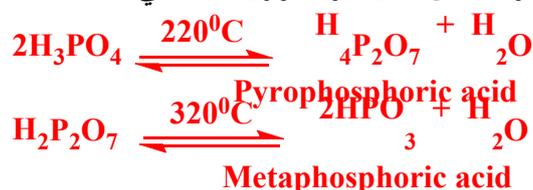
المقدمة : معادلة التفاعل :



تجربة (27) : دراسة بعض مركبات الفوسفور

(Study of some phosphor compounds)

المقدمة : جزيئة حامض الفوسفوريك مثل (H_3PO_4) الرباعية السطوح (tetrahedral) لديها ميل للدخول في تفاعلات تجميعية (بوليمرية) مع بعضها لتكوين جزيئات ثنائية (-di) ، ميتا (meta) أو متعدد (poly) حامض الفوسفوريك أو الفوسفات. عند تسخين حامض الفوسفوريك يفقد بصورة متتابعة الماء لتكوين حامض البايروفوسفوريك وحامض الميتافوسفوريك كما في المعادلات المبينة أدناه :



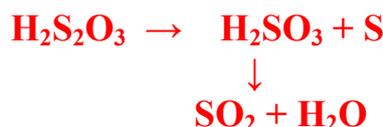
يستفاد من الفوسفات صناعياً في تحضير الصابون وذلك بمزجها بمسحوق الصابون ، إذ إن فاعلية الصابون في التنظيف تنخفض بسبب تكوين بعض الرواسب من تفاعل الأيونات ثنائية التكافؤ الموجودة بالماء مثل (الكالسيوم والمغنيسيوم والحديدوز) مع الصابون . وعند إضافة الفوسفات لمسحوق الصابون فأنها تعمل على تكوين معقدات ثابتة وذائبة مع هذه الأيونات وبالتالي تمنع تكون الرواسب .

تجربة (28) : تحضير ثايوكبريتات الصوديوم خماسية الماء (Na₂S₂O₃.5H₂O)
(Preparation of sodium thiosulphate pentahydrate)

المقدمة : يذوب الكبريت في محلول كبريتيت الصوديوم (Na₂SO₃) الساخن مكوناً أيون الثايوكبريتات حسب المعادلة الآتية: -



إن Na₂S₂O₃ هو ملح للحامض (H₂S₂O₃) الذي لا يوجد بصورة حرة وإنما يكون قلقاً ويتحلل وفق المعادلة الآتية:



تجربة (29) : الكشف عن أيون الثايوكبريتات

(Detection of the thiosulphate ion)

المقدمة : إن ثايوكبريتات الصوديوم المائية هي مادة بلورية مع إذابة تامة بالماء مكونة معقد ملحي عديم اللون . وكذلك معظم الثايوكبريتات الأخرى مثلاً مع الفلزات القلوية والسترونتيوم والخاصين والكاديوم كلها ذائبة بالماء ماعداً ثايوكبريتات الرصاص والفضة والباريوم تكون محدودة الأذابة بالماء . ويعد أيون الثايوكبريتات هو عامل مختزل متوسط في محيط حامضي ضعيف أو متعادل مكوناً أيون رابع الثايونات (tetrathionate ion) .

تجربة (30) : تحضير ثنائي أيودات النحاس (II) ثنائي الماء Cu(IO₃)₂.2H₂O
(Preparation of diiodate copper (II) dihydrate)

المقدمة : معادلة التفاعل :



المصادر : References

1- الكتب المقررة المطلوبة :

- كتاب الكيمياء اللاعضوية العملي للمرحلة الثانية – تأليف د. باسم السعدي.
- كتاب الكيمياء اللاعضوية العملي – تأليف د. علي عجام.

2- المراجع الرئيسية (المصادر):

.A.F.Vogel, Qualitative Chemical Analysis, 1981-

3- المراجع الالكترونية ، مواقع الانترنت :

1-Textbook;, Concepts & Models of Inorganic Chemistry, edition, Wiley, New, 2009.

2- Svehla / Sivasankar, Vogel's Qualitative Inorganic Analysis, 2012 .