

ХИМИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Лекция

Общая характеристика элементов VIВ группы. Хром.

Из общего числа известных в настоящее время элементов в периодической таблице Менделеева 32 являются d-элементами.

d-элементы появляются в 4-ом периоде периодической системы. Эти элементы имеют на внешней энергетическом уровне 2 или 1 – s \bar{e} и различаются числом электронов на соседнем с внешним уровне.

По мере увеличения порядкового номера у d-элементов происходит достройка предпоследнего энергетического уровня d-электронами.

Все d-элементы являются металлами, степени окисления которых в соединениях различны. Их наибольшая степень окисления отвечает номеру группы, в которой расположен элемент (кроме **Cu, у которого высшая степень окисления +2, **Au**, у которого высшая степень окисления +3)**

Валентность d-элементов определяется как s-электронами внешнего уровня, так и d-электронами энергетического уровня предшествующего внешнему.

Высшие оксиды d-элементов с V по VIII группы обладают кислотными свойствами, низшие – основными, промежуточные - амфотерными. Так, MnO – основной, MnO_2 – амфотерный, а MnO_3 и Mn_2O_7 - кислотные оксиды.



Способность к кислотообразованию и степень диссоциации кислородных кислот у d-элементов увеличивается также как у s- и p-элементов – слева направо и снизу вверх в периодической системе.

У d-элементов имеются свободные d, s или p – орбитали. Число их может увеличиваться за счет спаривания одиночных электронов d-орбиталей. Катионы и атомы этих элементов могут являться акцепторами неподеленных электронных пар, чем и объясняется склонность d-элементов к комплексообразованию.

Для большинства d-элементов характерной особенностью является то, что их соединения окрашены. Эта особенность связана с тем, что возбуждение d-элементов при образовании соединений происходит благодаря поглощению квантов света видимой области спектра.

Элементы VIB группы

Элемент	Cr	Mo	W
z	24	42	74
A_r	52,0	95,9	183,8
χ	1,56	1,30	1,40

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетический уровень						
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII								
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б							
1	1	H 1.008 ВОДОРОД																He 4.003 ГЕЛИЙ	2					
2	2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.0122 БЕРИЛЛИЙ	B 10.811 БОР	C 12.011 УГЛЕРОД	N 14.007 АЗОТ	O 15.999 КИСЛОРОД	F 18.998 ФТОР	Ne 20.179 НЕОН										10					
3	3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.312 МАГНИЙ	Al 26.982 АЛЮМИНИЙ	Si 28.086 КРЕМНИЙ	P 30.974 ФОСФОР	S 32.064 СЕРА	Cl 35.453 ХЛОР	Ar 39.948 АРГОН											18				
4	4	K 39.102 КАЛИЙ	Ca 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.956 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.941 ВАНАДИЙ	Cr 51.996 ХРОМ	Mn 54.938 МАРГАНЕЦ	Fe 55.849 ЖЕЛЕЗО	Co 58.933 КОБАЛЬТ	Ni 58.7 НИКЕЛЬ													
	5	Cu 63.546 МЕДЬ	Zn 65.37 ЦИНК	Ga 69.72 ГАЛЛИЙ	Ge 72.59 ГЕРМАНИЙ	As 74.922 АРСЕН	Se 78.96 СЕЛЕН	Br 79.904 БРОМ	Kr 83.8 КРИПТОН												36			
5	6	Rb 85.468 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.906 ИТРИЙ	Zr 91.22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.906 НИОБИЙ	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	Tc 98 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101.07 РУТЕНИЙ	Rh 102.905 РОДИЙ	Pd 106.4 ПАЛЛАДИЙ													
	7	Ag 107.868 СЕРЕБРО	Cd 112.41 КАДМИЙ	In 114.82 ИНДИЙ	Sn 118.69 ОЛОВО	Sb 121.75 СУРЬМА	Te 127.6 ТЕЛЛУР	I 126.905 ИОД	Xe 131.3 КСЕНОН													54		
6	8	Cs 132.905 ЦЕЗИЙ	Ba 137.34 ВАРИЙ	La-71 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.948 ТАНТАЛ	W 183.85 ВОЛЬФРАМ	Re 186.207 РЕНИЙ	Os 190.2 ОСМИЙ	Ir 192.22 ИРИДИЙ	Pt 195.09 ПЛАТИНА													
	9	Au 196.967 ЗОЛОТО	Hg 200.59 РУТУТЬ	Tl 204.37 ТАЛЛИЙ	Pb 207.19 СВИНЕЦ	Bi 208.98 ВИСМУТ	Po 209 ПОЛОНИЙ	At 210 АСТАТ	Rn 222 РАДОН														86	
7	10	Fr 223 ФРАНЦИЙ	Ra 226 РАДИЙ	Ac-103 АКТИНОИДЫ	Rf 261 РЕЗЕРФОРДИЙ	Db 262 ДУБИЙ	Sg 263 СИБОРГИЙ	Bh 264 БОРИЙ	Hn 265 ХАНИЙ	Mt 266 МЕЙТНЕРИЙ														
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇																
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR																



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La 138.906 ЛАНТАН	58 Ce 140.12 ЦЕРИЙ	59 Pr 140.908 ПРАЗЕОДИЙ	60 Nd 144.24 НЕОДИМ	61 Pm 145 ПРОМЕТИЙ	62 Sm 150.4 САМАРИЙ	63 Eu 151.96 ЕВРОПИЙ	64 Gd 157.25 ГАДОЛИНИЙ	65 Tb 158.928 ТЕРБИЙ	66 Dy 162.5 ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164.93 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167.26 ЭРБИЙ	69 Tm 168.934 ТУЛЬИЙ	70 Yb 173.04 ИТТЕРБИЙ	71 Lu 174.97 ЛЮТЕЦИЙ
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

А К Т И Н О И Д Ы

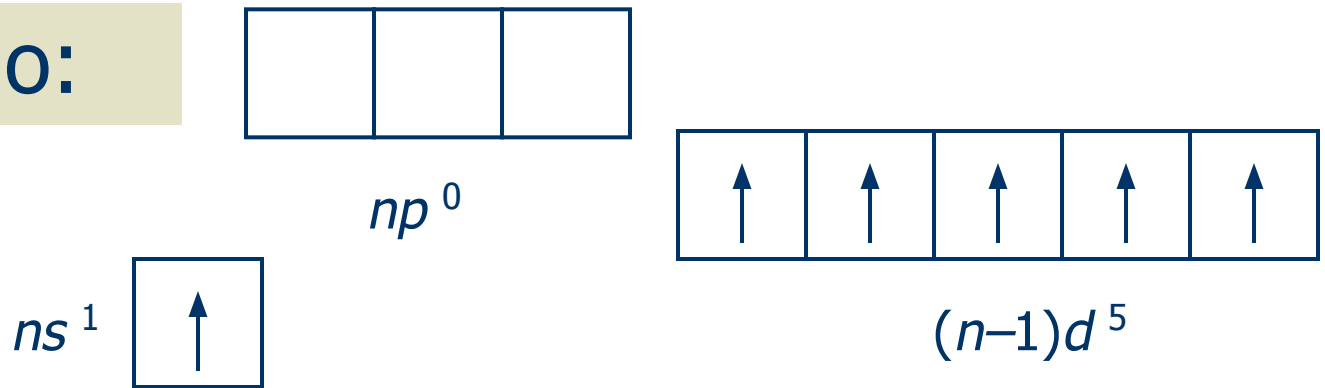
89 Ac 227 АКТИНИЙ	90 Th 232.038 ТОРИЙ	91 Pa 231 ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238.029 УРАН	93 Np 237 НЕПУТЕНИЙ	94 Pu 244 ПУТОНИЙ	95 Am 243 АМЕРИЦИЙ	96 Cm 247 КЮРИЙ	97 Bk 247 БЕРКЛИЙ	98 Cf 251 КАЛИБОРНИЙ	99 Es 254 ЭЙЗЕНБЕРГЕРИЙ	100 Fm 257 ФЕРМИЙ	101 Md 258 МЕНДЕЛЕВИЙ	102 No 259 НОБЕЛИЙ	103 Lr 260 ЛОУРЕНСИЙ
--------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------

Надо отметить, что энергия ионизации увеличивается сверху вниз. Вольфрам вследствие лантаноидного сжатия имеет атомный и ионный радиус близкий к молибдену. Поэтому **Mo** и **W** по своим свойствам ближе друг к другу, чем к **Cr**. Активность в подгруппе уменьшается от **Cr** к **W** в отличие от главных подгрупп. В соединениях **Cr**, **Mo**, **W** проявляют все степени окисления от 0 до +6.

Электронное строение

- ◆ Cr: [...] $4s^1 3d^5 4p^0$
- ◆ Mo: [...] $5s^1 4d^5 5p^0$
- ◆ W: [...] $6s^2 4f^{14} 5d^4 6p^0$

Cr, Mo:



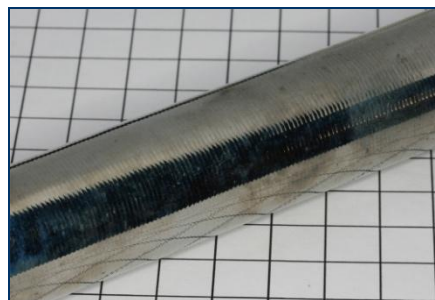
- Валентность (КЧ): Cr 6; Mo 6, 8; W 6, 8, 9;
- Ст. окисления: 0, +II, +III, +IV, +VI (Cr);
0, +IV, +VI (Mo, W)

Cr, Mo, W – белые блестящие металлы.
Они очень тверды и тугоплавки.

	Cr	Mo	W
т. пл., °С	1890	2620	3387
т. кип., °С	2680	4630	5680
ρ , г/см ³	7,1	10,2	19,4



Хром

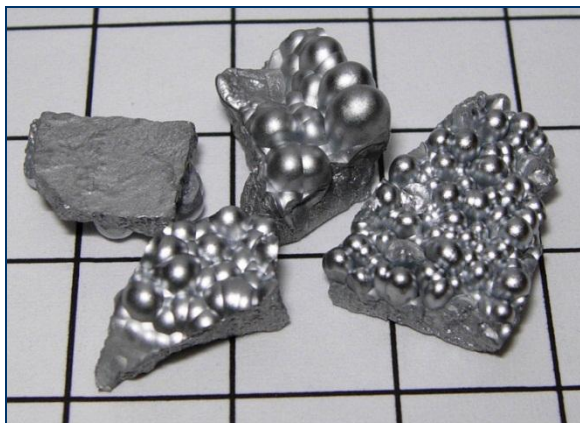


Молибден



Вольфрам

Металлы



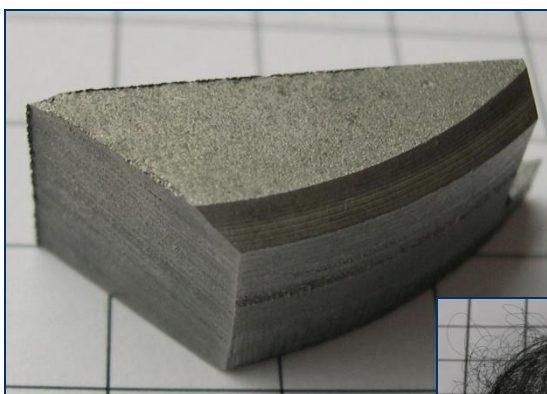
Хром электролитический



Вольфрам
проволока



Вольфрам монокристалл



Молибден
прессованный и
молибденовая
проволока



Химически при комнатной температуре эти элементы мало реакционноспособны. В реакцию с O_2 , галогенами, S, N, P, Si вступают только при нагревании.

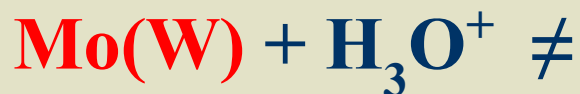
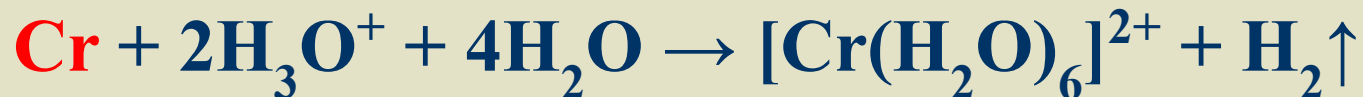
Конц. HNO_3 быстро окисляет их поверхность и образовавшаяся пленка оксида защищает металл от дальнейшего её воздействия, т.е. происходит (пассивация) Me.

Надо отметить, что **Cr** растворяется в разбавленных растворах **HCl**, **H₂SO₄**, а **Mo** и **W** – в горячей **HNO₃** и «царской водке».



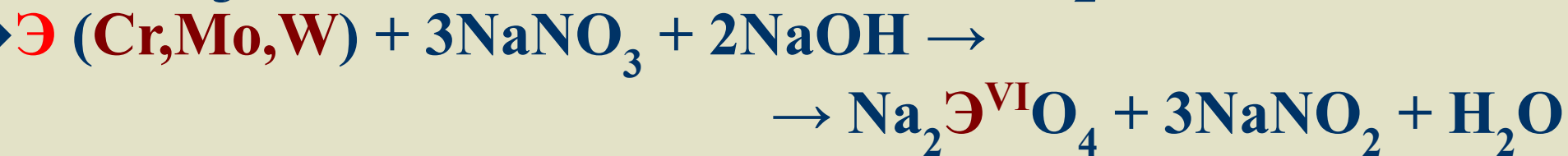
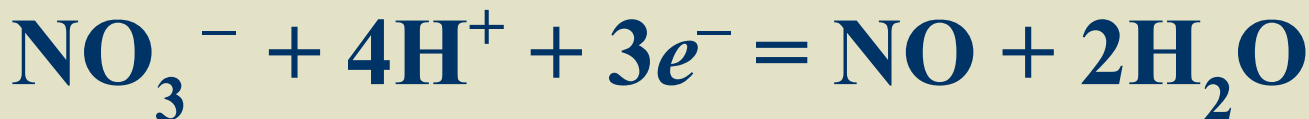
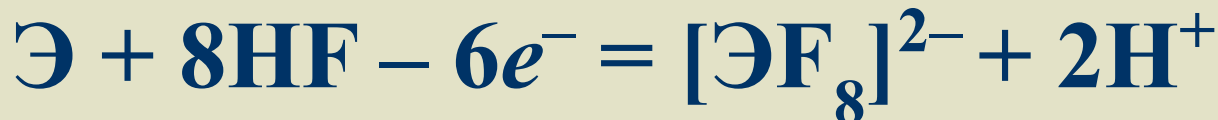
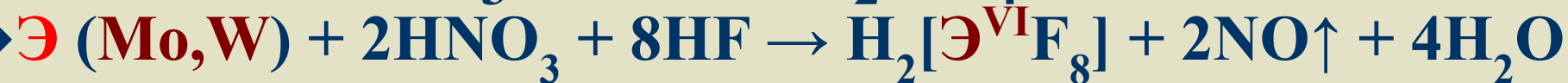
Простые вещества

	Cr	Mo	W
$E^\circ, \text{В}$	$-0,70$ для (Cr^{3+}/Cr) $-0,85$ для (Cr^{2+}/Cr)	$\pm 0,00$ для (MoO_3/Mo)	$-0,09$ для (WO_3/W)



Простые вещества

► Кислоты-окислители (пассивация на холоду):



Кислородные соединения

Cr



Mo, W



- ▶ **+ II:** CrO – черн., т. разл. 700°C (до Cr₂O₃ и Cr); Cr(OH)₂ – желт. (основный)
- ▶ **+ III:** Cr₂O₃ – зел. уст.; Cr(OH)₃ – серо-гол.; CrO(OH) – зел. (амфотерн.)
- ▶ **+ IV:** CrO₂ черн., т. разл. 450°C (до Cr₂O₃ и O₂)
- ▶ **+ VI:** CrO₃ – красн., т. разл. 220°C (до Cr₂O₃ и O₂); H₂CrO₄ и H₂Cr₂O₇ (желт. и оранжев. р-р, до 75% масс.)

Усиление кислотных свойств

- ◆ **+ II:** —
- ◆ **+ III:** —
- ◆ **+ IV:** MoO₂ – кор.-фиол., т.разл. 1800 °C (до MoO₃ и Mo); MoO(OH)₂; WO₂ – т.-кор.
- ◆ **+ VI:** MoO₃ – бесцв., уст.; WO₃ – желт., уст.; MoO₃ · 2H₂O – желт., тв.; WO₃ · 2H₂O – желт., тв.

Оксид вольфрама
(VI)

Э^{+VI}:



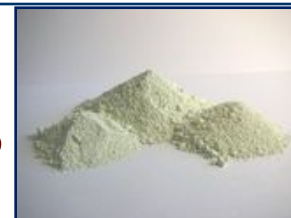
красный,
летуч., яд.



бесцв.



желт.



♦ т. пл., °С:

197

795

1473

Устойчивость растёт



Оксид хрома(VI)

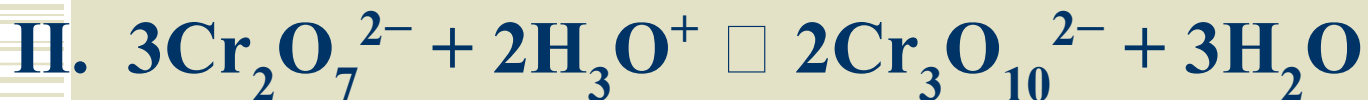
H₂CrO₄ – сильн.
к-та ($K_k \approx 10^{-1}$),
окислитель
(Cr^{VI} → Cr^{III})

ЭO₃·2H₂O (т) –
сл. к-ты, слабые
окисл.-восст. св-ва

Получение:



Изополисоединения (ст.ок. +VI)



.....

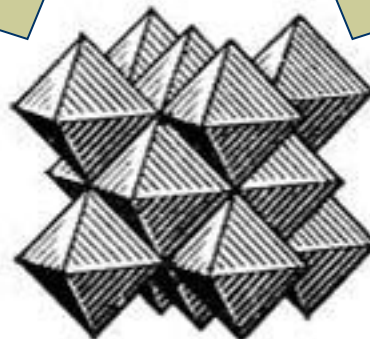
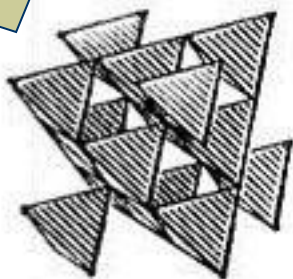


Изополисоединения

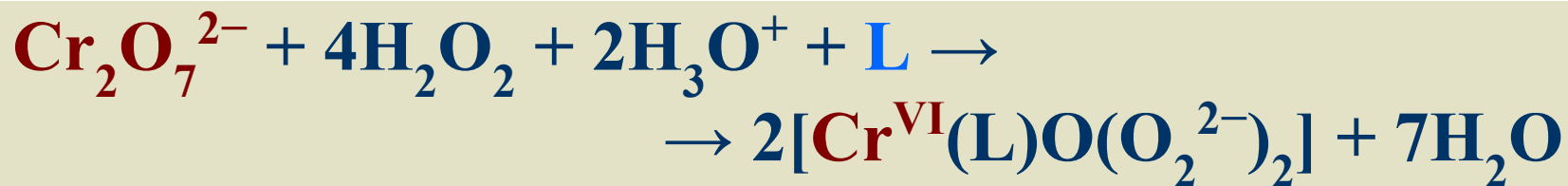
Рост pH



CrO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	$\text{W}(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_4^{2-}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$
$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$
$\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$	$\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$	$\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$

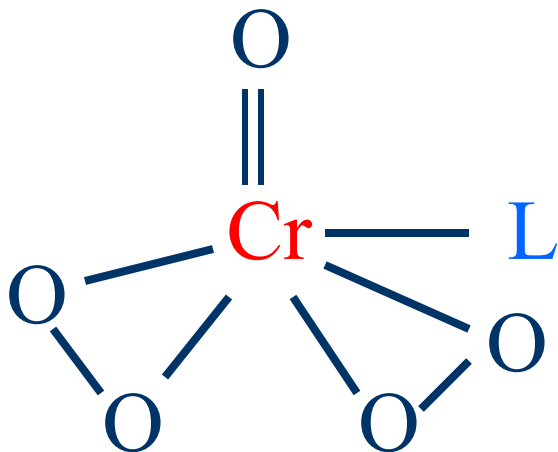


Пероксокомплексы



голубого цвета

(экстракция органическим р-лем)



- КЧ 6; пентагональная пирамида
- L – эфир, пиридин ...

Распространение в природе и важнейшие минералы



Молибденит

- ◆ 21. Cr 0,019% масс.
- ◆ 39. Mo $1 \cdot 10^{-3}\%$
- ◆ 27. W $7 \cdot 10^{-3}\%$

Редкие
эл-ты

- *хромит* $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
хромистый железняк
- *крокоит* PbCrO_4
- *молибденит* MoS_2
- *вольфрамит* $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$
- *шеелит* CaWO_4



Вольфрамит



Крокоит



Шеелит



Хромит



Ферберит



Рубины



Уваровит

- ◆ *гюбнерит* $MnWO_4$
- ◆ *повеллит* $CaMoO_4$
- ◆ *молибдошеелит* $Ca(W,Mo)O_4$
- ◆ *ферберит* $FeWO_4$

Хром ВХОДИТ В СОСТАВ
минералов: *александрит,*
рубин, аквамарин, изумруд,
уваровит $Ca_3Cr_2^{III}(SiO_4)_3$ из
семейства *гранатов*



Повеллит



Гюбнерит

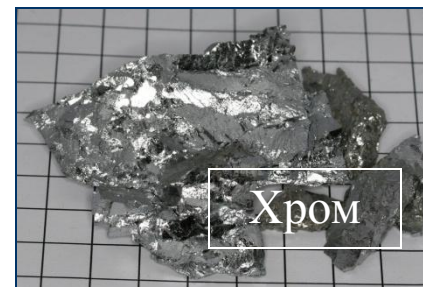


Аквамарин

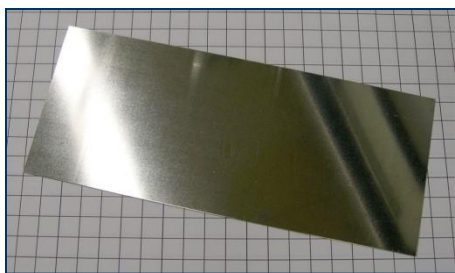


Александрит

Получение



- ◆ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (t}^\circ\text{)}$
- ◆ $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} = \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$
феррохром
- ◆ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O} \text{ (t}^\circ\text{)}$
- ◆ $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O} \text{ (t}^\circ\text{)}$



Молибден листовой



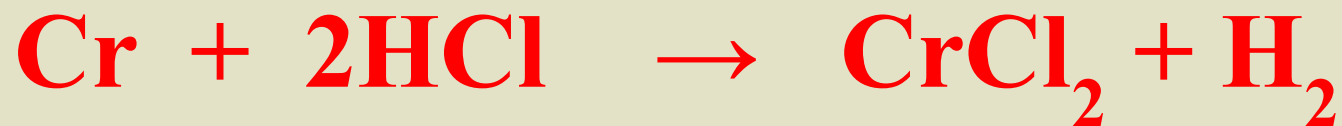
Вольфрам (порошок и прессованный)

Для получения чистого
хрома сначала получают
 Cr_2O_3 (III), а затем
восстанавливают его
алюмотермическим способом:

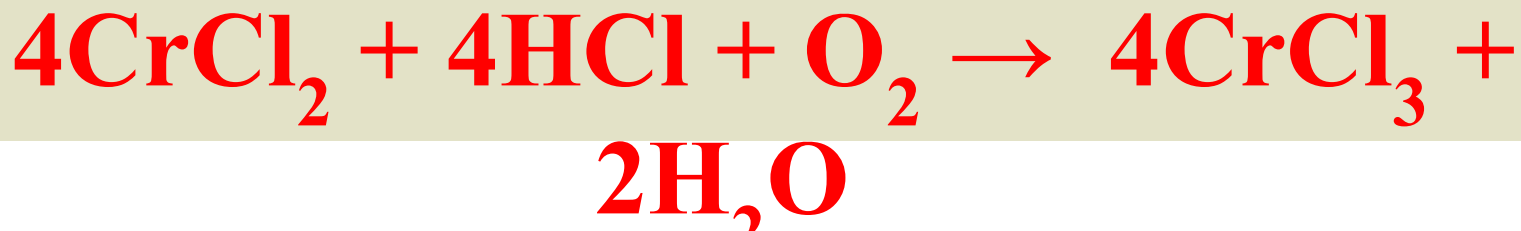


Химия хрома. Cr(II)

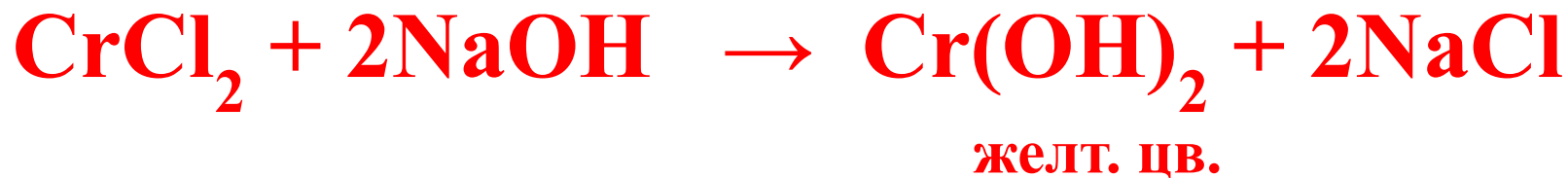
Соединения Cr(II) можно получить:



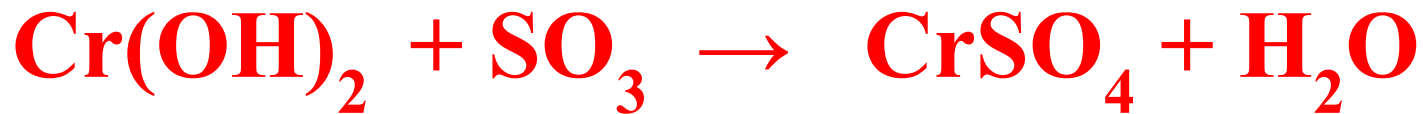
Cr^{+2} неустойчивые в водной среде соединения и быстро окисляются кислородом воздуха в Cr^{+3} :



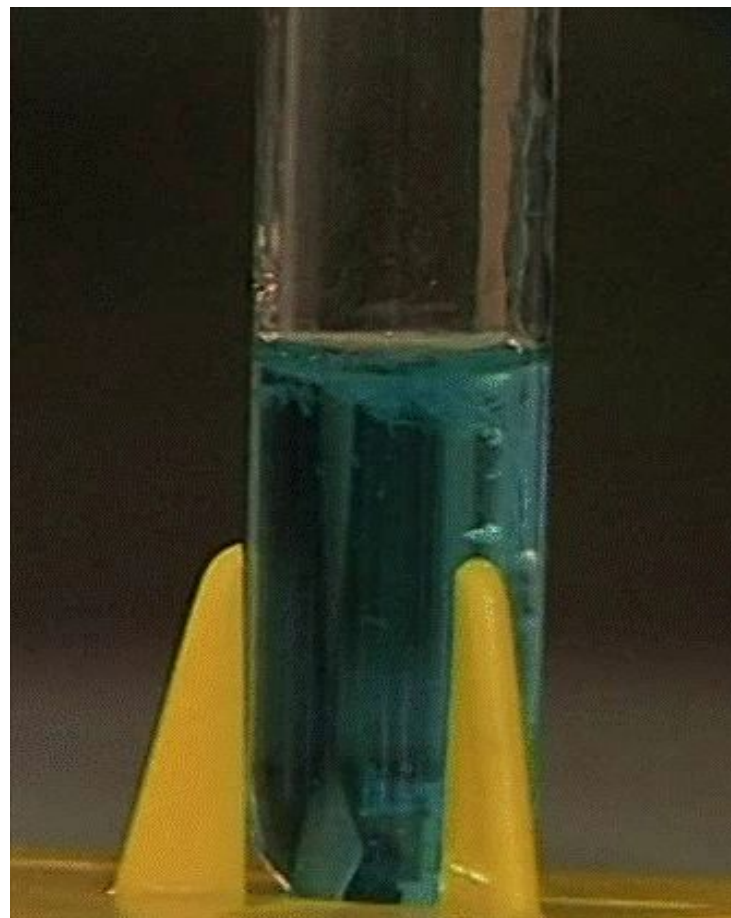
Для **Cr (II)** характерен **Cr(OH)₂**, который образуется:



Cr(OH)₂ взаимодействует только с кислотами и кислотными оксидами:



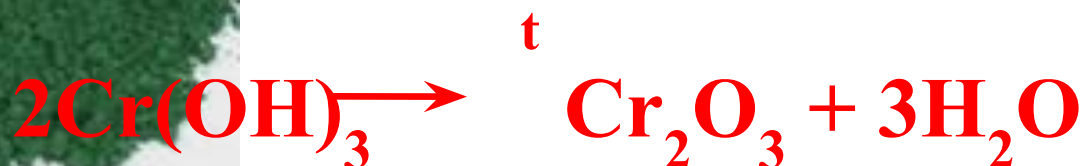
Cr^{2+} образует аквакомплексные соединения $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в состав которых входит **ион гексааквахрома (II)**, придающий раствору синюю окраску.



Соединения Cr (III).

Одним из соединений **хрома (III)** является **Cr_2O_3** – оксид хрома (III) - тугоплавкое вещество зеленого цвета, применяется для приготовления клеевой и масляной красок служит для окраски стекла и фарфора.

Cr_2O_3 – амфотерный оксид. Получают:



Следующее соединение, характерное для **Cr(III)** это **Cr(OH)₃**

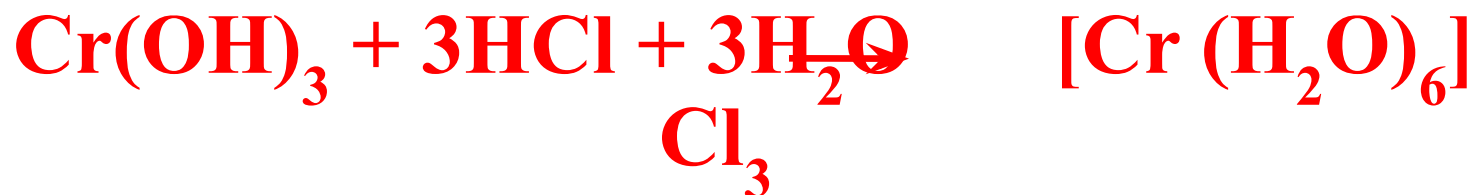
Получают:



Cr(OH)₃ – амфотерное основание, выпадает в виде осадка синевато-серого цвета.



$\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах с образованием аквакатионных комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ фиолетового цвета:

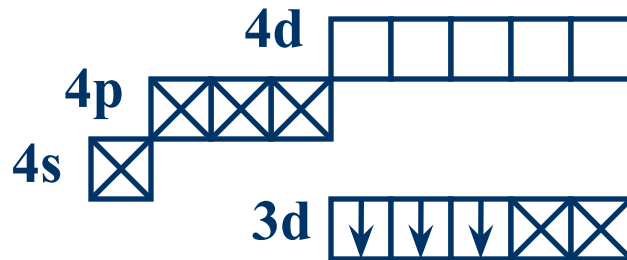
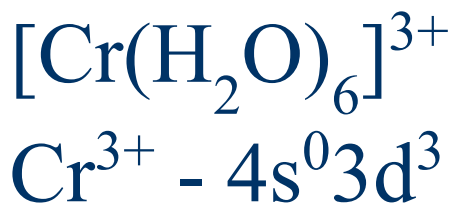


и в щелочах с образованием **гидроксохроматов** зеленого цвета:

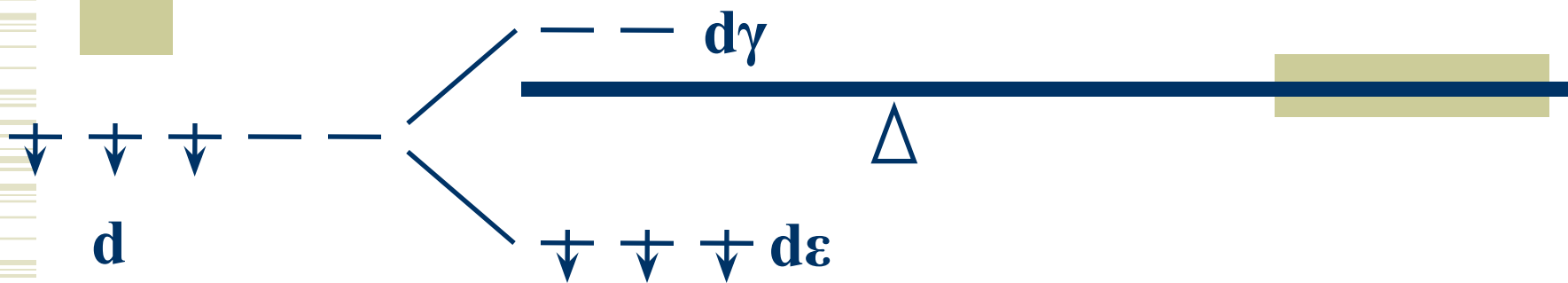


Из этих реакций видно, что хром в комплексных соединениях имеет к.ч. = 6

Хромиты, полученные при сплавлении Cr_2O_3 (III) с оксидами щелочных металлов, щелочами представляют собой **соли метахромистой кислоты**:



Теперь посмотрим, а окрашены ли эти комплексы?



гибридизация d^2sp^3 внутриорбитальный комплекс, возможен переход $d - \epsilon$ электронов, комплекс окрашен.

Окраска комплексов связана с изомерией

– гидратная изомерия **хрома**:

□ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – сине-фиолетовая

□ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{H}_2\text{OCl}_2$ – светло-зеленая

□ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ – темно-зеленая

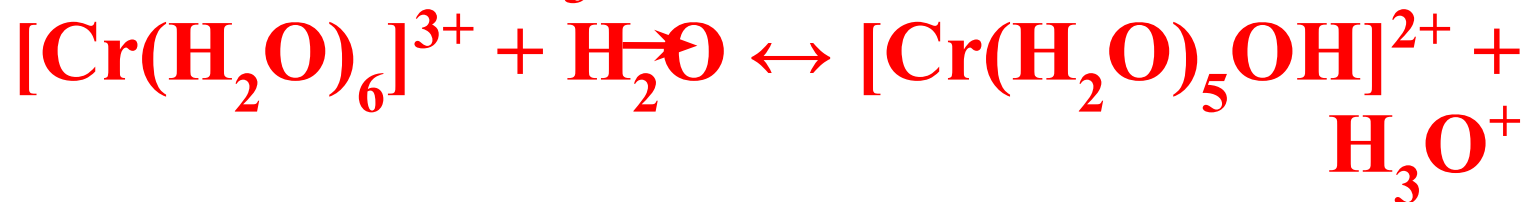
Дигидрат хлорид дихлоротетрааква хрома (III)



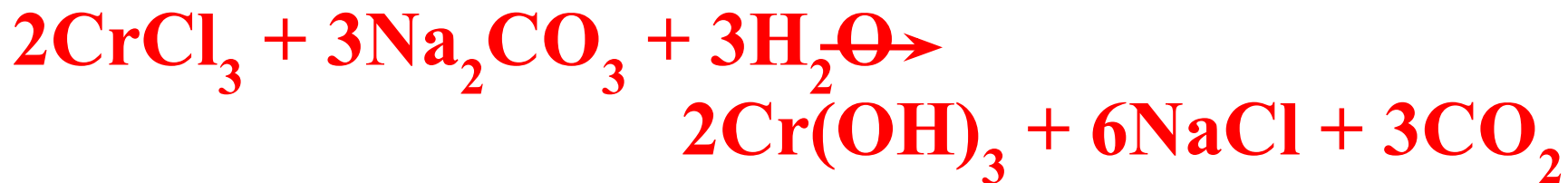
Для **Cr(III)** характерно образование солей с сильными кислотами **CrCl₃; Cr₂(SO₄)₃**.

Из солей **Cr(III)** самой распространенной солью является хромокалиевые квасцы – **KCr₂(SO₄)₂·12H₂O** – синефиолетовые кристаллы, используемые в кожевенной и текстильной промышленности.

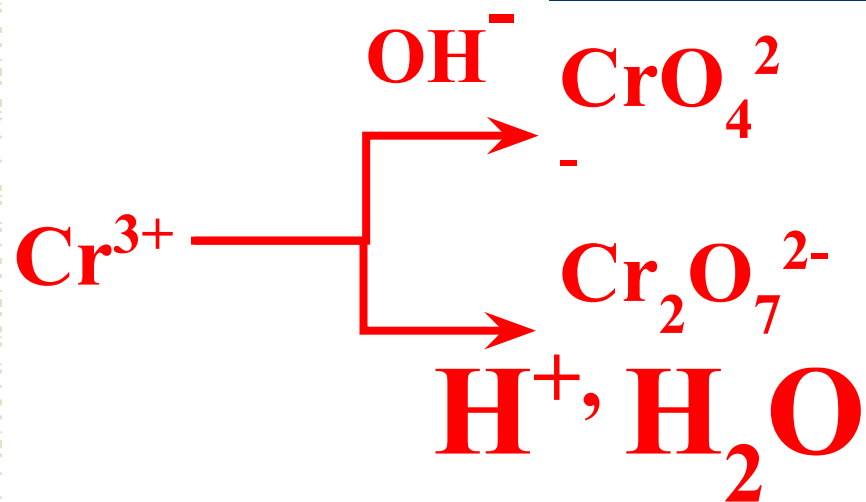
Соли **Cr(III)** подвергаются гидролизу по катиону **[Cr(H₂O)₆]³⁺**:



Со слабыми кислотами **Cr(III)** солей не образует. При попытке получить в водном растворе обменной реакцией $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ вследствие гидролиза выделяется $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в осадок:



Соединения Cr^{3+} - восстановители:





зел



желт



Соединения Cr (VI)

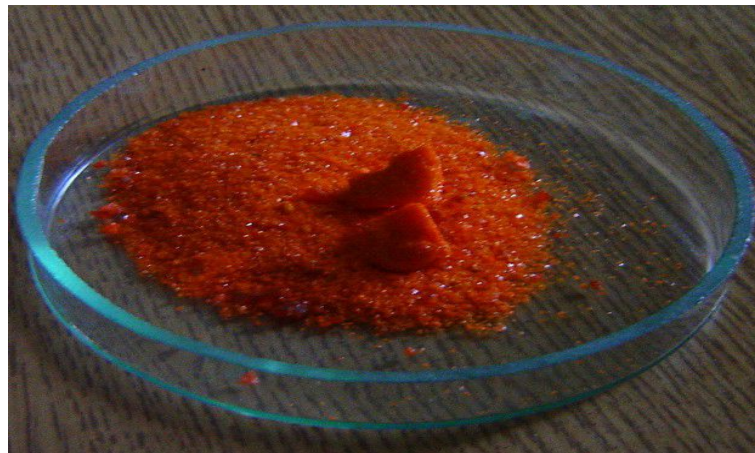
Важнейшими соединениями **Cr(VI)** являются **CrO₃ – оксид хрома (VI) – хромовый ангидрид** – кристаллическое вещество темно-красного цвета и соли отвечающих ему кислот:

- **H₂CrO₄** – хромовая кислота
- **H₂Cr₂O₇** – двухромовая кислота



Обе кислоты существуют только в водном растворе, но соли их достаточно стойки.

Соли хромовой кислоты – **хроматы**,
двуххромовой – **дихроматы**. **Хроматы** – желтого
цвета, **дихроматы** – оранжевого. При
подкислении раствора соли K_2CrO_4 чисто
желтая окраска раствора сменяется на
оранжевую, вследствие перехода ионов CrO_4^{2-}
в ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Из полученного раствора
можно выделить соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в виде
оранжево-красных кристаллов.



Переход выражается уравнением:



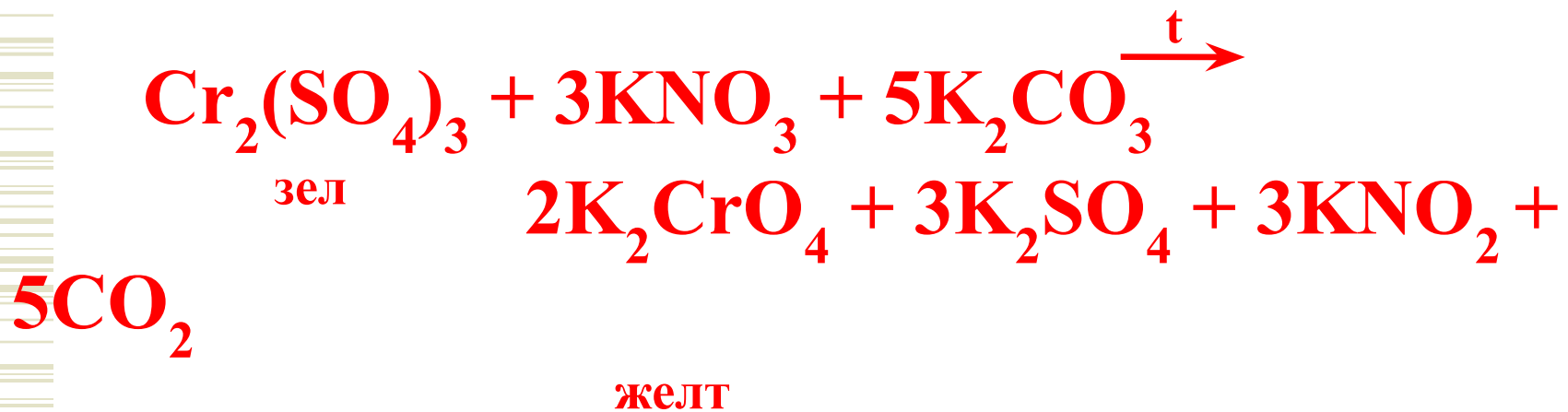
Реакция обратима. Это значит, что при растворении дихроматов образуется хотя и незначительное кол-во H^+ и CrO_4^{2-} .

Если к раствору **дихромата** прибавить **гидроксид**, то **ОН⁻** - ионы будут связывать находящиеся в растворе **Н⁺**, равновесие смещается и в результате **дихромат** превращается в **хромат**



Следовательно, хроматы устойчивы в щелочной среде, дихроматы – в кислой.

Хроматы щелочных металлов получают путем окисления соединений **Cr(III)** в присутствии щелочи. Например, при действии брома на раствор хромита натрия (реакция выше) или сплавлением соединений **Cr(III)** с окислительными щелочными смесями:



Хроматы щелочных металлов хорошо растворимые в воде соединения.

Растворимость хроматов щелочно-земельных металлов уменьшается.

Хроматы и дихроматы – сильные окислители

$K_2Cr_2O_7(30г) + H_2SO_4 (1л) -$ хромпик

Разложение дихромата аммония

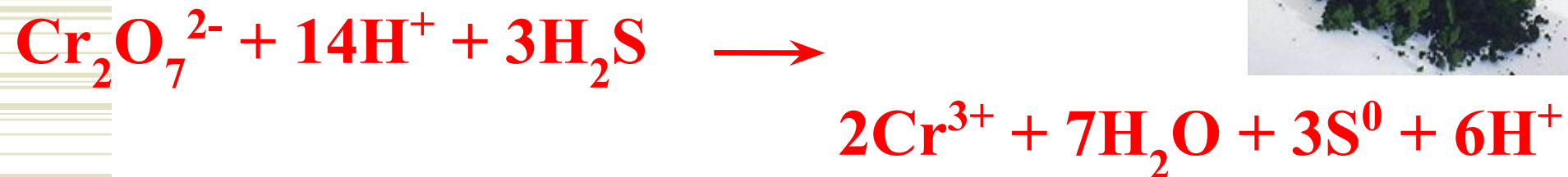
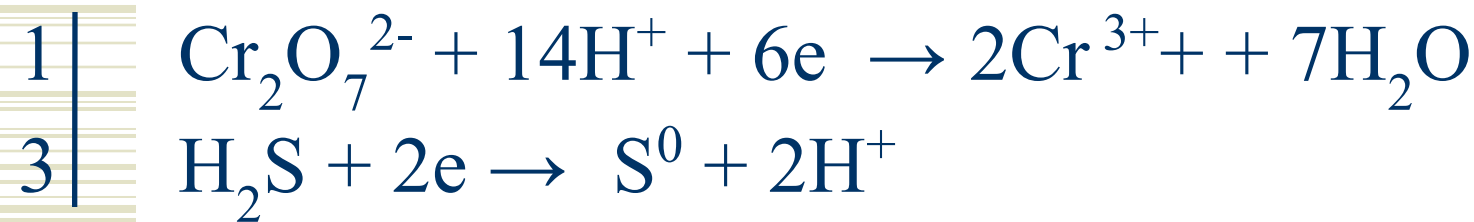


«Дихроматный вулкан» (видеофрагмент)

В кислых и щелочных растворах соединения **хрома (III)** и **Cr(VI)** существуют в разных формах:

- ◆ кислая среда – Cr^{3+} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- ◆ щелочная среда – CrO_2^- , $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ или CrO_4^{2-}

Поэтому взаимопревращение соединений **Cr(III)** и **Cr(VI)** протекает по-разному в зависимости от реакции раствора.



Часто взаимодействие ионов Cr^{3+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ принимают за окислительно-восстановительную реакцию.



оран. крист.

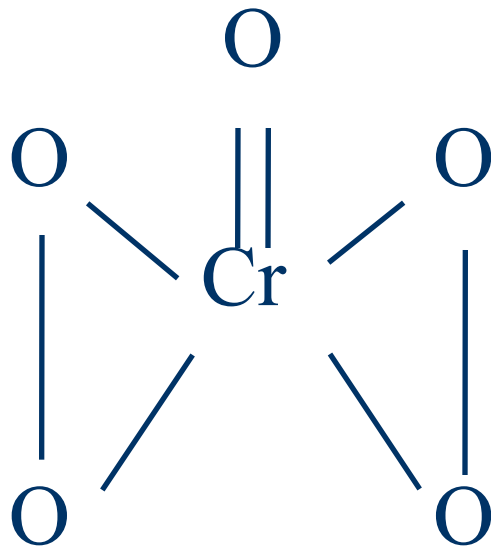
хлорхромата калия



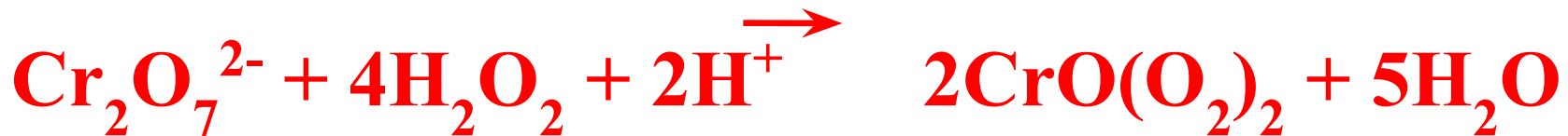
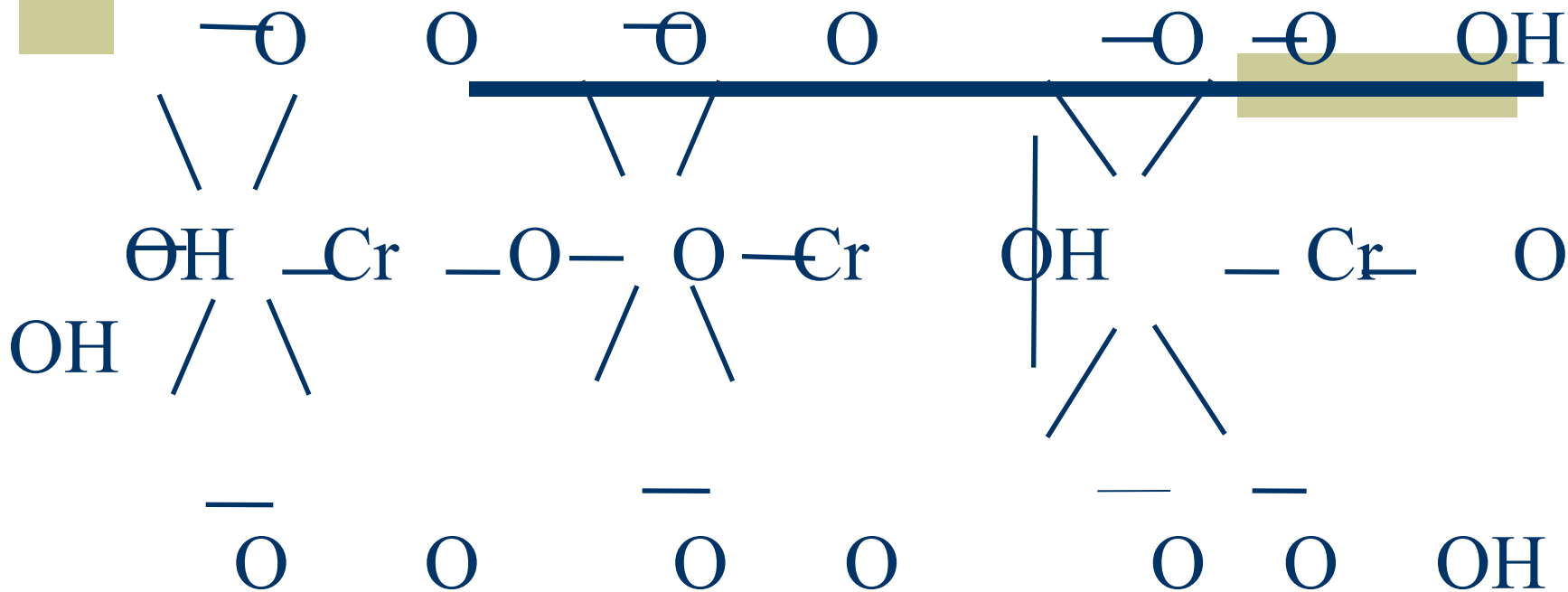
хлористый хромил

неполный хлорангидрид

Для **хрома** известны
пероксосоединения: CrO_5 – пероксид
хрома - неустойчивое соединение, хранят
в эфире, яд.



Надхромовые кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ и H_3CrO_8



CrO_5 – неустойчивое соединение в воде, поэтому в реакционную смесь добавляют диэтиловый эфир или амиловый спирт.

CrO_5 переходит в слой растворителя, что сильно повышает его устойчивость.

Образование надхромовой кислоты является качественной реакцией на фармакопейный лекарственный препарат раствора перекиси водорода.



БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХРОМА И МОЛИБДЕНА.



Хром входит в состав крови, головного мозга, молока, фермента пепсина. При его недостатке замедляется рост животных, начинается заболевание глаз, нарушается углеводный обмен.

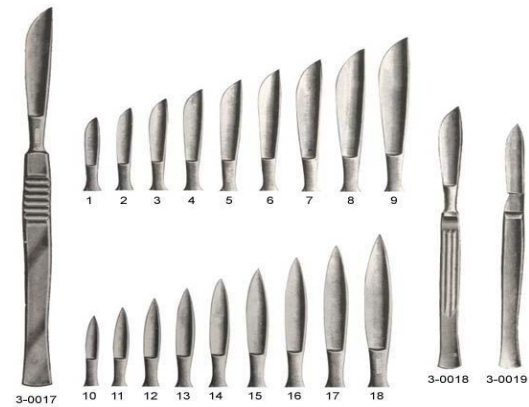


При недостаточном поступлении его с пищей, уменьшается чувствительность тканей к действию гормона поджелудочной железы-инсулину, ухудшается усвоение глюкозы, увеличивается концентрация липидов и атеросклеротических бляшек в аорте, уменьшается оплодотворяющая способность.



Хром применяется в сплавах для изготовления медицинских инструментов – хирургических ножей, скальпелей, для изготовления зубных коронок, игл, стерилизаторов.

Дихроматы используются для получения некоторых лекарственных препаратов, например, бензойной кислоты, камфары. Дихроматометрия применяется для количественного определения лекарственных веществ, обладающих свойствами восстановителей.



Фототурбидиметрия
(использование реакции
взаимодействия **фосфорно-**
вольфрамовой кислоты с
аминосоединениями с
образованием дисперсной
системы).

Молибден жизненно необходимый элемент, входит в состав 7 ферментов (ксантиндегидрогеназа, ксантиноксидаза, альдогидроксидаза и др.)

При дефиците молибдена возникает ксантинурия, при этом уменьшается содержание мочевой кислоты в сыворотке крови и моче. При избытке молибденоз, характеризующийся анемией, гипотонией, лейкопенией.

A chemistry experiment setup is shown. In the foreground, a glass beaker contains a vibrant blue liquid with a layer of white foam on top. To the right, a test tube with a blue cap lies horizontally. The background is a colorful periodic table of elements, with various groups and elements labeled. The text "Благодарю за внимание!!!" is overlaid in a large, red, italicized font across the center of the image.

*Благодарю за
внимание!!!*