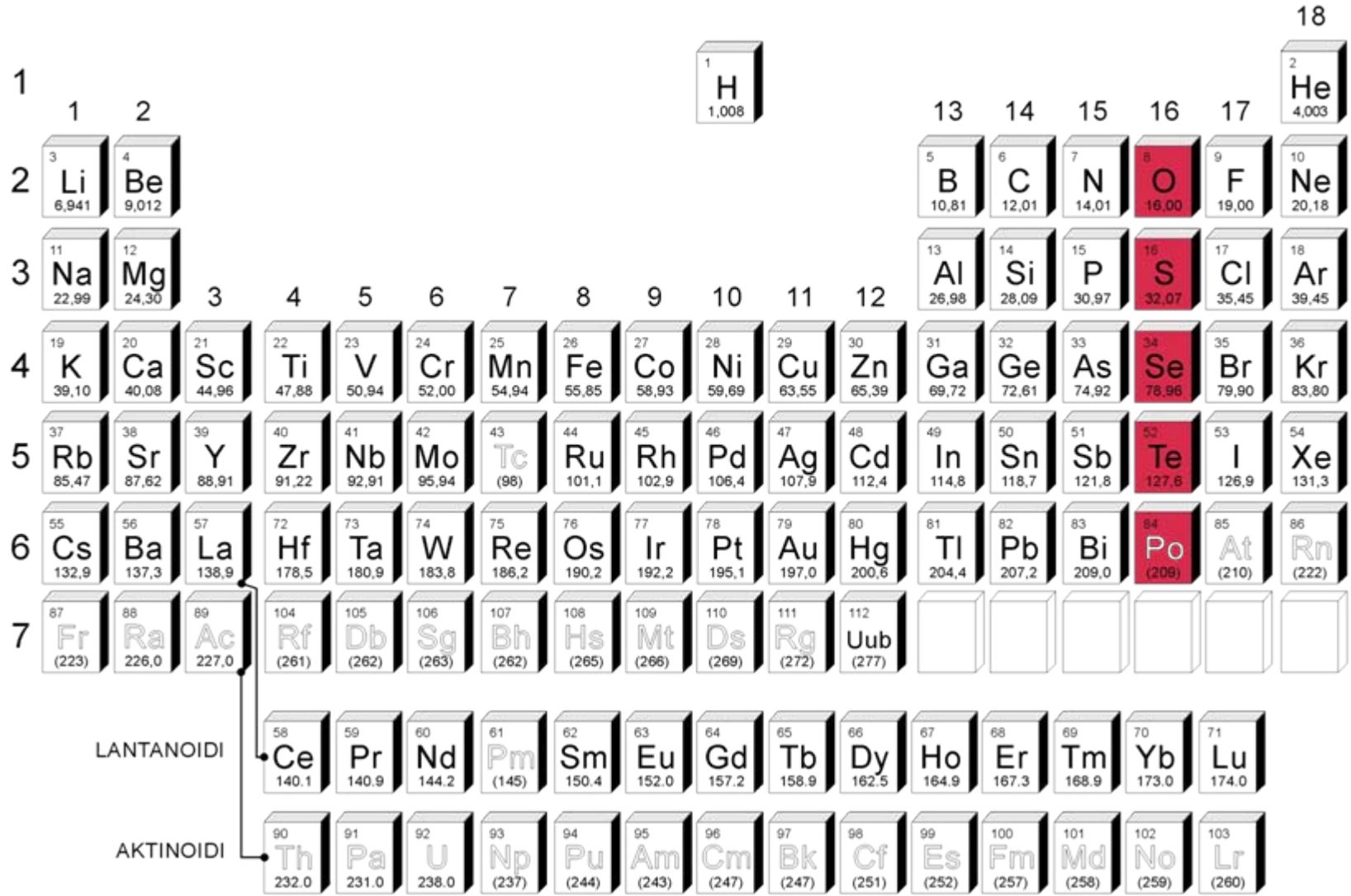
GRUPA HALKOGENA



GRUPA HALKOGENA

Halkogeni –oni koji grade rude

O – najrasprostranjeniji: 45,5 mas% u litosferi
23 mas% u atmosferi
86 mas% u hidrosferi

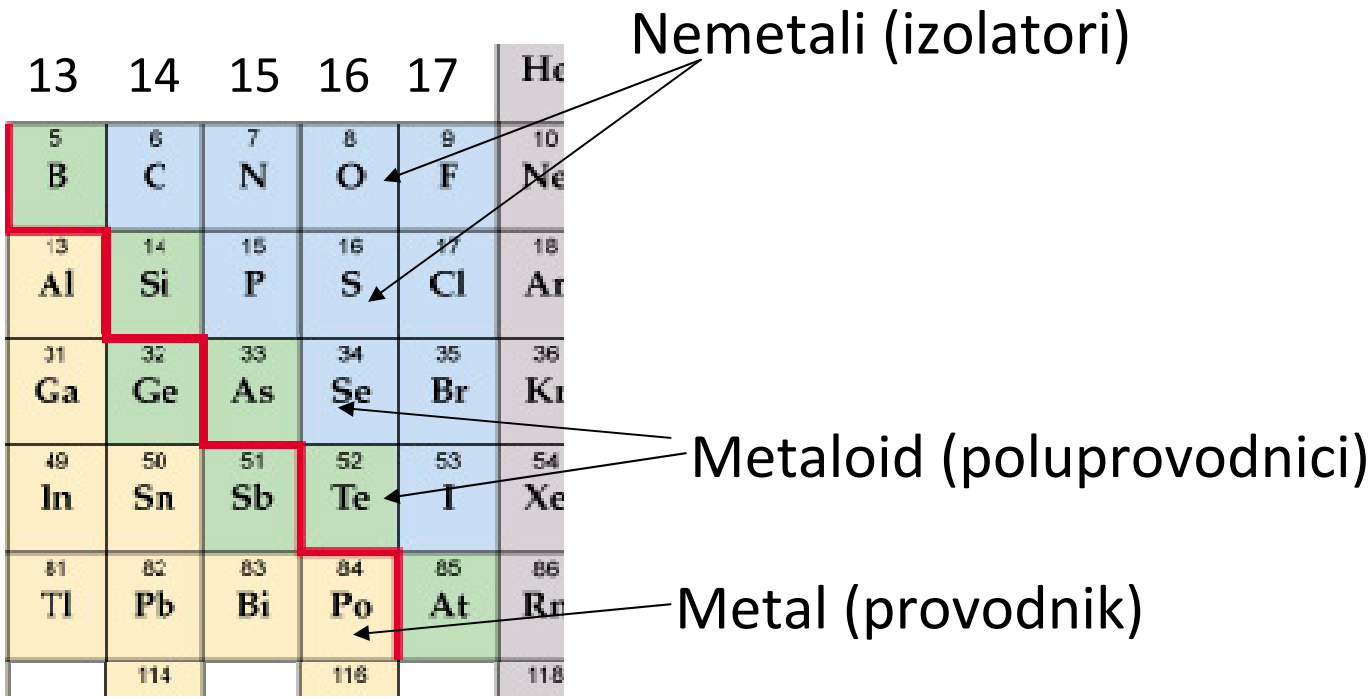
S – na 16. mestu po rasprostranjenosti u litosferi
(sulfidi, disulfidi, sulfati, prirodni gas, nafta)

Se, **Te** – retki

Po - radioaktivan

GRUPA HALKOGENA

Grupa velikih kontrasta po fizičkim i hemijskim svojstvima



GRUPA HALKOGENA

Element	Temperatura topljenja, °C	Temperatura ključanja, °C
O_2	-219	-183
S_8	119	445
Se_8	221	685
Te	452	987

Elektronska konfiguracija **ns^2np^4**

Lako stvaranje dve kovalentne veze ili jon **E^{2-}**

GRUPA HALKOGENA

Tipični oksidacioni brojevi

– II – I IV VI

- Oksidaciono stanje **II** samo kod Po
  (ostali – manje značajna jedinjenja)
- O – samo negativna oksidaciona stanja (elektronegativnost 3,5)
  jedino su u OF_2 i O_2F_2 prisutni pozitivni oksidacioni brojevi
- Sa porastom Z
  - opada stabilnost jedinjenja sa oksidacionim brojem –II
  - opada stabilnost jedinjenja sa velikim oksidacionim brojevima
- Oksidaciono stanje **– I** samo kod S i O
  sposobnost **KATENACIJE** međusobno povezivanje istovetnih atoma

GRUPA HALKOGENA

Tipični oksidacioni brojevi

– I – II IV VI

Oksidaciono stanje **– II**

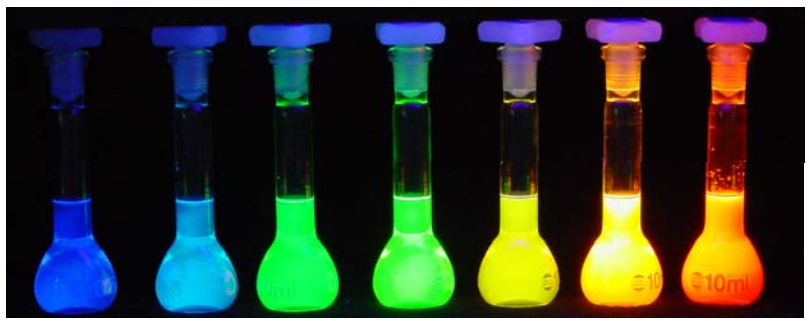
hidridi H_2E

- stabilnost im opada sa povećanjem Z
- vodonične veze kod O – više temperature ključanja i topljenja
- kisela reakcija vodenih rastvora

$H_2S < H_2Se < H_2Te$

raste ječina kiselina

CdSe nanočestice



Tipični oksidacioni brojevi

– I – II IV VI

Oksidaciono stanje **IV**

Kiseline formule **H_2EO_3**

$SO_2(aq)$, H_2SeO_3, H_2TeO_3

$H_2SO_3 > H_2SeO_3 > H_2TeO_3$

opada jačina kiselina

Jedinjenja sa $\overset{IV}{E}$ mogu biti i oksidaciona i redukcina sredstva

GRUPA HALKOGENA

Tipični oksidacioni brojevi

– I – II IV VI

Oksidaciono stanje **VI**

Kiseline formule **H_2EO_4**

$\underbrace{H_2SO_4 , H_2SeO_4}_{\textbf{jake}}$, H_6TeO_6 **slaba**

Jedinjenja sa $\overset{\textbf{VI}}{E}$ su jaka oksidaciona sredstva

GRUPA HALKOGENA - KISEONIK

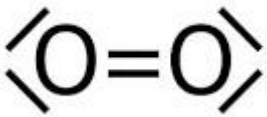
- postoji u dve alotropske modifikacije

$$\mathbf{O_2} \quad : \quad \mathbf{O_3} \quad = \quad \underbrace{2 \cdot 10^5 \quad : \quad 1}_{\text{zastupljenost}}$$

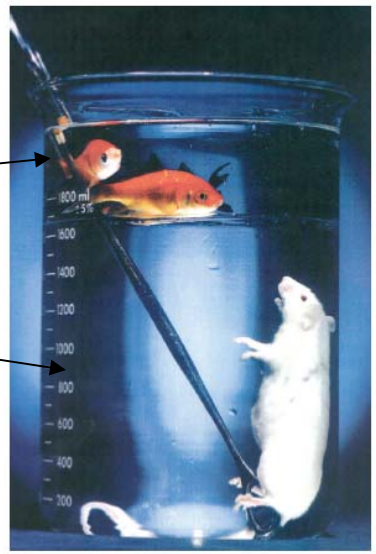
dioksigen — trioksigen

kiseonik — ozon

$\mathbf{O_2}$



- nepolaran; gas bez boje, ukusa i mirisa
  - slabo rastvoran u vodi
  - bolje u fluoroorganskim rastvaračima



GRUPA HALKOGENA - KISEONIK

- reaktivan – reaguje sa skoro svim elementima
- najčešće je u oksidaconom stanju **- II**
- u reakcijama njčešće nastaju binarna jedinjenja O
- u reakcijama sa organskim jedinjenima (sagorevanje) CO_2 i H_2O

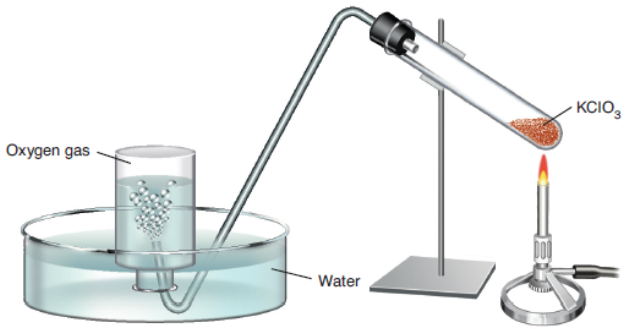
U prirodi nastaje fotsintezom: ciklus kruženja O i C

$$H_2O + CO_2 + h\nu \xrightarrow[\text{enzimi}]{\text{hlorofil}} O_2 + (CH_2O)_n$$

GRUPA HALKOGENA - KISEONIK

DOBIJANJE KISEONIKA

- **u laboratoriji**



$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3\mathbf{O_2}$$

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + \mathbf{O_2}$$

- **u industriji**

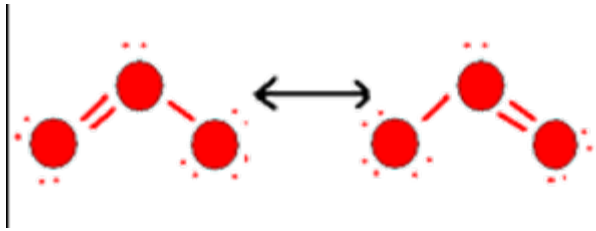
  -frakciona destilacija vazduha

PRIMENA KISEONIKA

- industrija čelika
- dobijanje azotne kiseline

GRUPA HALKOGENA - KISEONIK

O_3 OZON



sp^2-hibridizacija; ugao 117 ^{o}

Nestabilan – razlaže se do O_2

- **nastajanje u prirodi**

$O_2 + h\nu \rightarrow 2O$ Pod uticajem UV-zračenja ili el. pražnjenje

$O + O_2 \rightarrow O_3$

U stratosferi

ozonski omotač – efikasno apsorbuje UV-zračenje

- **industrijski u ozonizatorima**

O_2 izložen električnom pražnjenju između dve elektrode

GRUPA HALKOGENA - KISEONIK

O_3 je jako oksidaciono sredstvo u kiseloj sredini

$\mathbf{O_3}(g) + 2\ H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$ $\qquad E^\ominus = 2{,}07$ V

$\mathbf{O_2}(g) + 4\ H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\ H_2O(l)$ $\qquad E^\ominus = 1{,}23$ V

Primena – kao dezinfekciono sredstvo

- **nestajanje ozona u prirodi**

$X^\bullet + O_3 \rightarrow XO + O_2$

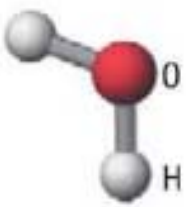
$XO + O \rightarrow X^\bullet + O_2$

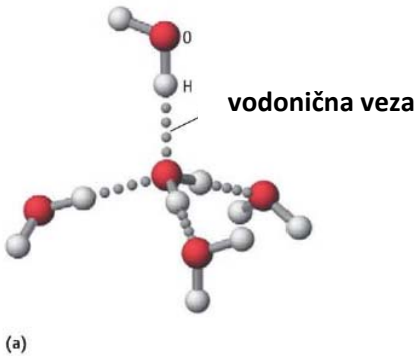
$X^\bullet$ - slobodni radikali

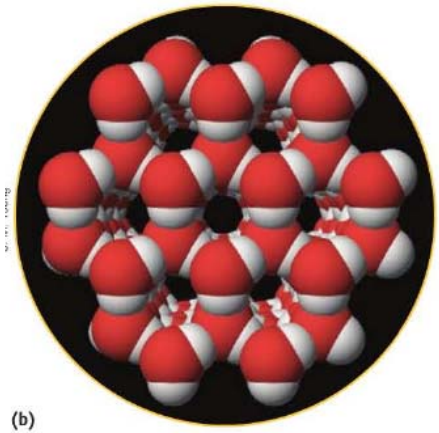
$H^\bullet$ $OH^\bullet$ $Cl^\bullet$ $NO^\bullet$

OKSIDACIONI BROJ – II

Najvažnije jedinjenje (i uopšte) - **VODA**





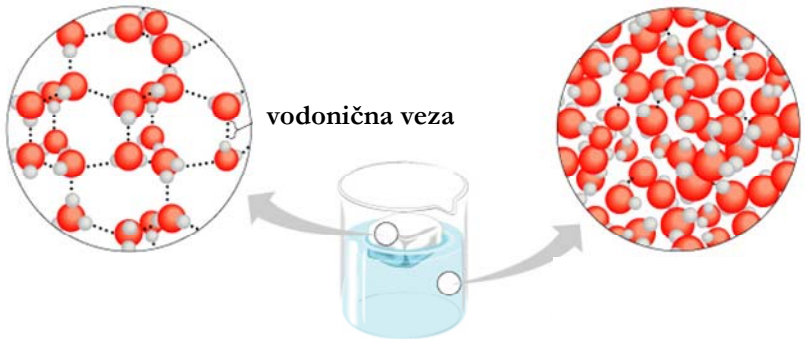


Polarnost veza i stvaranje vodoničnih veza uzrok specifičnih svojstava

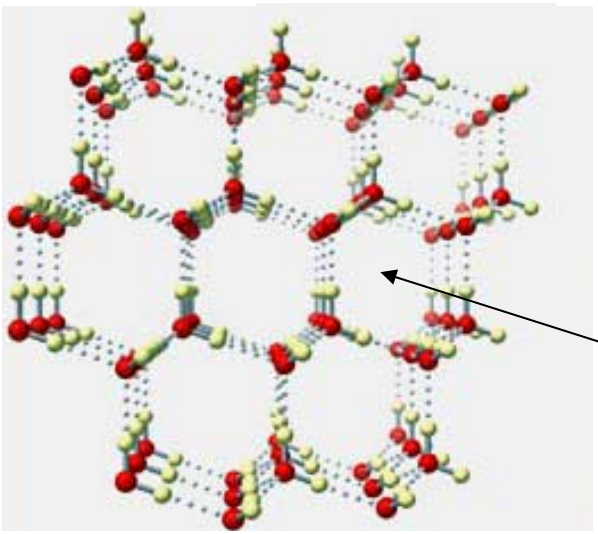
- visoka temperstura ključanja i topljenja
- velika entalpija isparavanja
- velika viskoznost
- veliki toplotni kapacitet

OKSIDACIONI BROJ – II VODA

Struktura leda



uređeni raspored molekula u čvrstom stanju

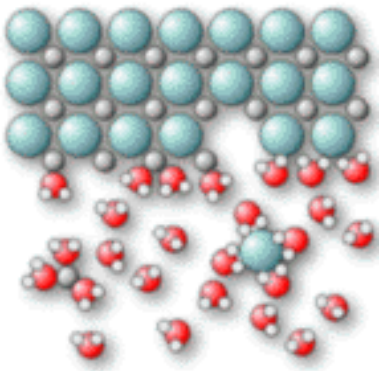


- Klatrati

Rešetka leda

OKSIDACIONI BROJ – II VODA

Voda je dobar rastvarač



Slično se u sličnom rastvara

Interakcije:

- jon-dipol
- dipol-dipol
- dipol-indukovani dipol
- vodonične veze
- voda kao ligand

Kristalizacijom (taloženjem) iz vodenog rastvora:

Kristalohidrati – ugradnja molekula vode u kristalnu rešetku soli

OKSIDACIONI BROJ – II VODA

Reaguje sa mnogim supstancama

- reakcije jonizacije i hidrolize (raskidanje polarnih kovalentnih veza)

- voda kao oksidaciono/redukciono sredstvo

O.S. $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$ $E^\ominus = -0{,}828$ V

R.S. $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E^\ominus = 0{,}401$ V

bazna sredina

O.S. $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^\ominus = 0$ V

R.S. $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^\ominus = 1{,}23$ V

kisela sredina

Kinetika nije povoljna za odigravanje mnogih ovakvih reakcija

OKSIDACIONI BROJ – II VODA

Prečišćavanje vode

- **za piće**

hlorisanje → koagulacija → sedimentacija → filtriranje → aktivni ugalj → hlorisanje

- hidroliza aliminijum-sulfata

$$Al_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_3(s) + 3\ H_2SO_4$$

- **za potrebe industrije i istraživanja**
  - ulkanjanje prisutnih jona iz soli; destilacija i jonoizmenjvači

$R–N(CH_3)_3^+OH^-$ ⟶ uklanjanje anjona

$R–SO_3^-H^+$ ⟶ uklanjanje katjona

OKSIDACIONI BROJ – II

OKSIDI
(anhidridi baza i kiselina)

Klasifikacija oksida prema kiselo-baznim osobinama:

Bazni

Jonski tip veze metal-O (mala elektronegativnost metala $\chi \approx 1$)

Prelazni metali u nižim oksiadcionim stanjima

Amfoterni

Oksidi metala sa elektronegativnošću $1,5 < \chi < 2,4$

Oksidi sa intermedijarnim oksidacionim brojevima, ako M gradi više oksida

Kiseli

Oksidi nematala i prelaznih metala u višem oksidacionom stanju

Neutralni

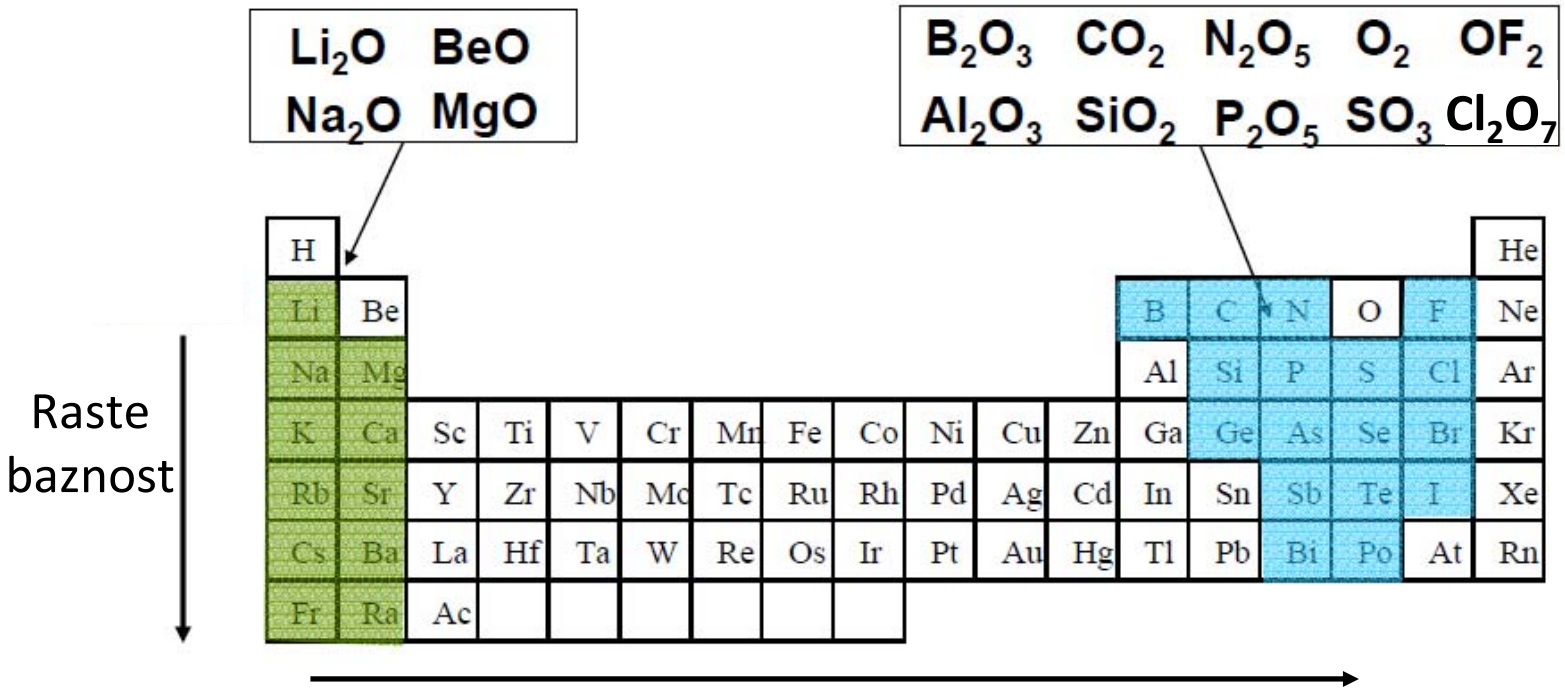
Mali broj oksida: CO, N_2O

GRUPA HALKOGENA - KISEONIK

OKSIDACIONI BROJ – II

OKSIDI
(anhidridi baza i kiselina)

Kiselo-bazna svojstva oksida



U periodama svojstva oksida se menjaju od jako baznih do jako kiselih

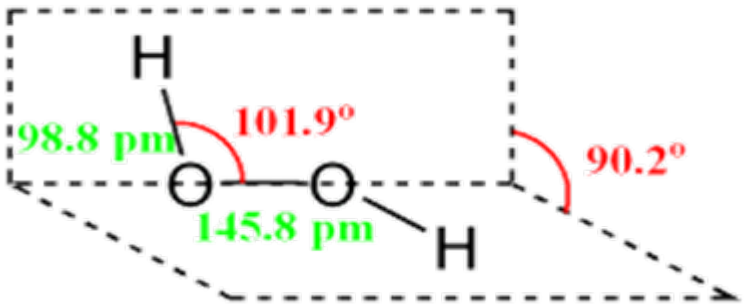
Elementi koji grade više oksida

kiselost oksida raste sa povećanjem oksidacionog broja

OKSIDACIONI BROJ – I

Veza O–O (energija veze 146 kJ/mol)

Vodonik-peroksid H_2O_2



- bezbojna tečnost
- T_k 150 °C
- veći viskoziteti i gustina od vode (vodonične veze)

DOBIJANJE VODONIK-PEROKSIDA

$$BaO_2(s) + H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{H_2O_2} + BaSO_4(s)$$

(reakcija jonske izmene)

OKSIDACIONI BROJ – I H_2O_2

- ima kisela svojstva

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2^- + H_3O^+ \qquad K_a = 1{,}8\cdot10^{-12} \quad \text{slaba kiselina}$$

soli - hidrogenperoksidi

- kao oksidaciono sredstvo

Jako u kiseloj sredini

$$\mathbf{H_2O_2} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^\ominus = 1{,}763\ \text{V}$$ kisela sredina

$$\mathbf{HO_2^-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^- \qquad E^\ominus = 0{,}87\ \text{V}$$ bazna sredina

- kao redukciono sredstvo

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \mathbf{H_2O_2} \qquad E^\ominus = 0{,}695\ \text{V}$$ kisela sredina

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons \mathbf{HO_2^-} + OH^- \qquad E^\ominus = -0{,}06\ \text{V}$$ bazna sredina

OKSIDACIONI BROJ – I H_2O_2

- nestabilna supstanca

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$ disproporcionisanje

Spora reakcija; katališu je joni metala, MnO_2, OH^-

PRIMENA VODONIK-PEROKSIDA

- sredstvo za beljenje
- dezinfekcija

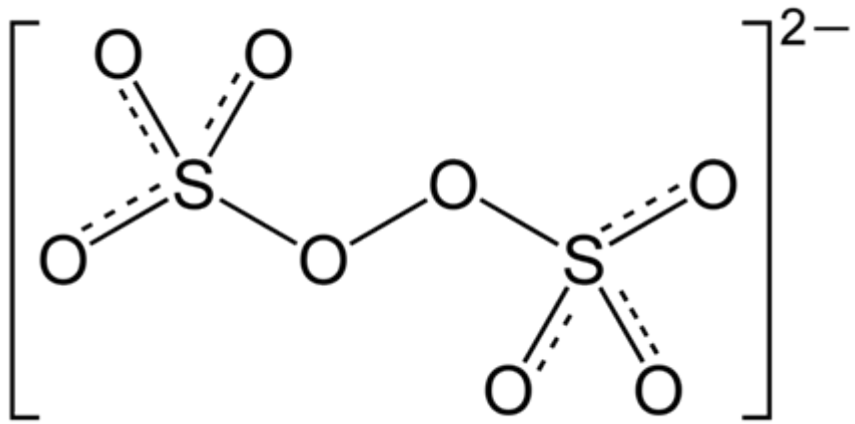
OKSIDACIONI BROJ – I

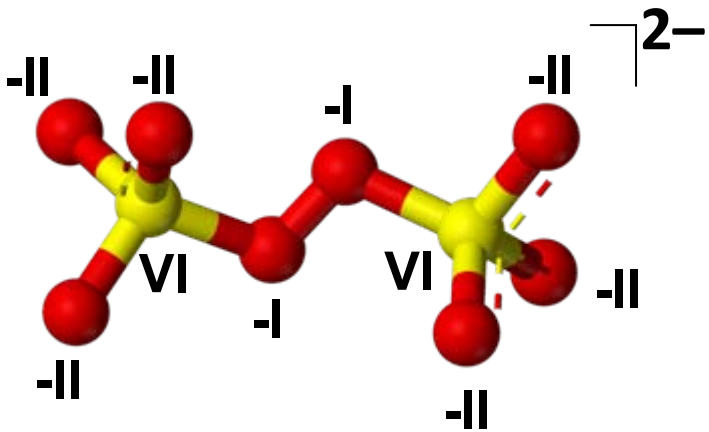
Grupa –O–O–

PEROKSI JEDINJENJA

PEROKSIDISUMPORNA kiselina, $H_2S_2O_8$

PEROKSISUMPORNA kiselina, H_2SO_5





$S_2O_8^{2-}$, peroksidisulfat-jon

- **oksidaciono sredstvo**

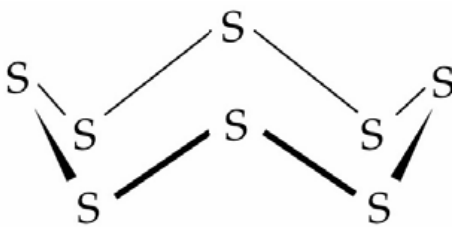
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ $E^\Theta = 2{,}01$ V spora reakcija

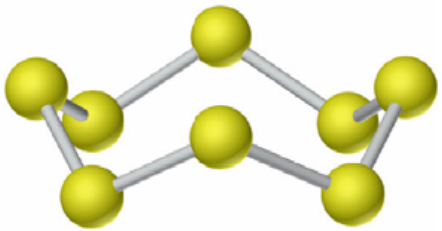
GRUPA HALKOGENA - SUMPOR

- Čvrsta supstanca (T_t = 119 ^oC)

  - Izražena sposobnost katenacije

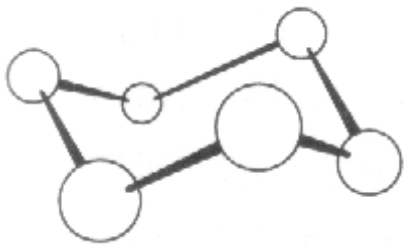
Energija veze S–S
264 kJ/mol



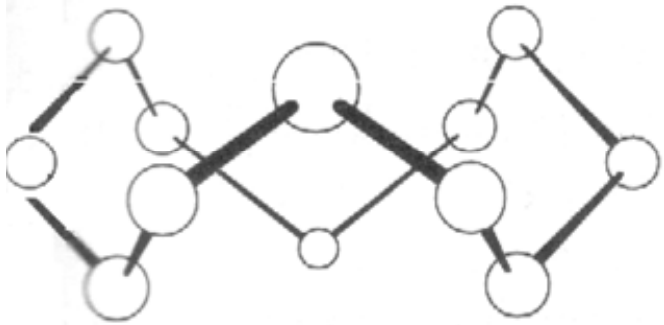


- osnovni tip: $\mathbf{S_8}$

ciklo-$\mathbf{S_8}$



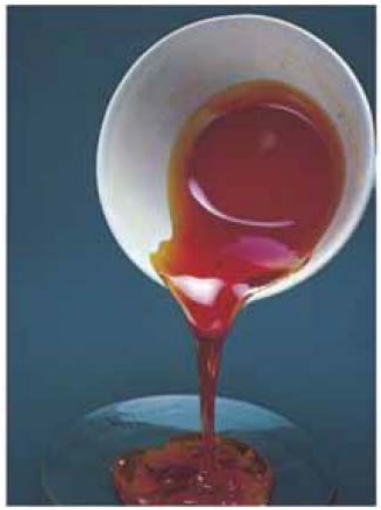
S_6



S_{12}

GRUPA HALKOGENA - SUMPOR

Ponašanje pri zagrevanju



119 °C
topljenje

160-195 °C
„polimerizacija”

> 195 °C
raskidanje lanaca

Plastični sumpor

GRUPA HALKOGENA - SUMPOR

- Ne rastvara se u vodi, dobro se rastvara u CS_2

H_2O

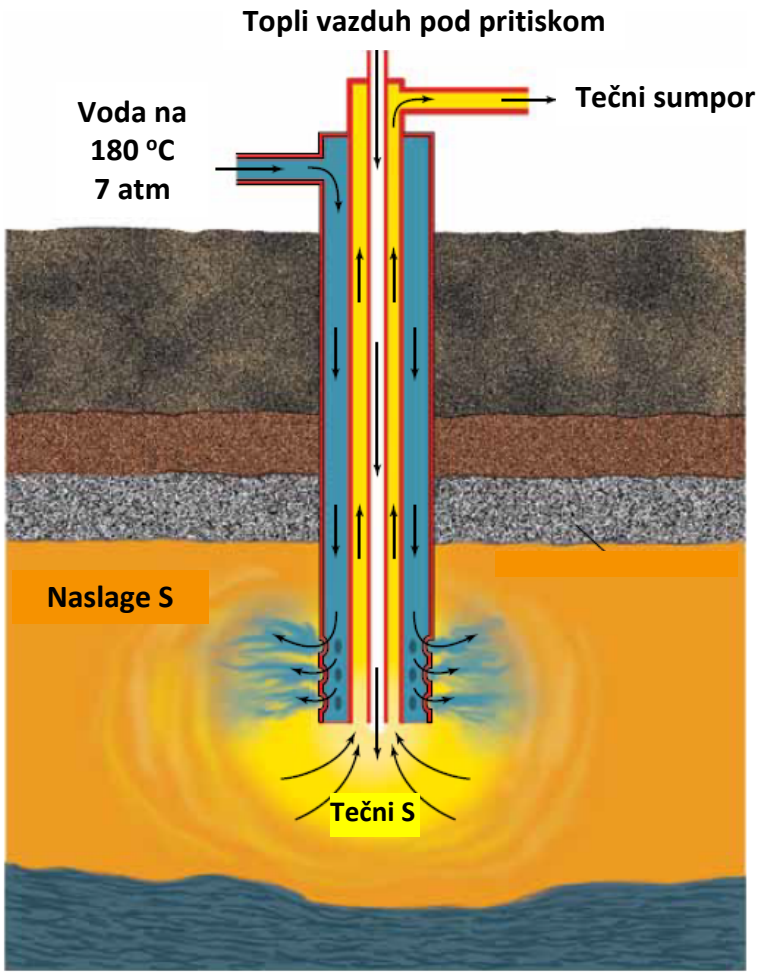
CS_2

- Reaktivan na povišenim temperaturama

  Na sobnoj temperaturi reaguje sa Li i Hg

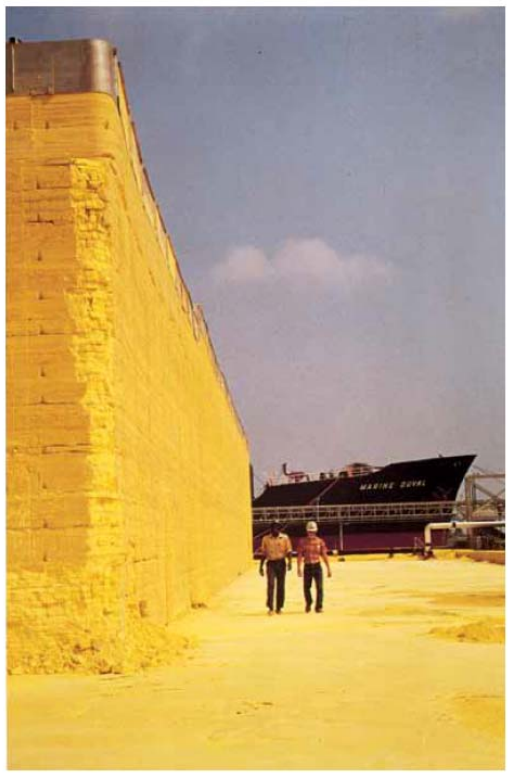
GRUPA HALKOGENA - SUMPOR

DOBIJANJE SUMPORA



- Frašov postupak dobijanja iz prirodnih naslaga

S velike čistoće > 99,5 %



DOBIJANJE SUMPORA

- Klausov postupak dobijanja iz prirodnog gasa

I faza

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

$$\boxed{2H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O}$$

II faza

$$2\,H_2S + SO_2 \xrightarrow{kat} 3\mathbf{S} + 2H_2O$$

- prženje sulfidnih ruda

$$FeS_2(s) \rightarrow \mathbf{S}(s) + FeS(s)$$

PRIMENA SUMPORA

- dobijanje sumporne kiseline (oko 90 %)
- dobijanje različitih organskih i neorganskih jedinjenja

GRUPA HALKOGENA - SUMPOR

Oksidacioni brojevi **–II, –I, IV, VI**

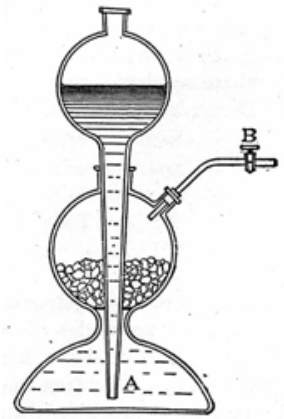
OKSIDACIONI BROJ – II

Vodonik sulfid - **H_2S** Bezbojan, otrovan gas neprijatnog mirisa

Dobijanje vodonik-sulfida

-dejstvom jakih kiselina na FeS ili ZnS u Kipovom aparatu

$$FeS(s) + 2H^+(aq) \rightarrow \mathbf{H_2S}(g) + Fe^{2+}(aq)$$



- direktnom sintezom iz elemenata na 600 °C

OKSIDACIONI BROJ – II

Vodonik sulfid - **H_2S**

$H_2S(aq) + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ $K_{a,1}=1,3\cdot10^{-7}$

$HS^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ $K_{a,2}=7,1\cdot10^{-15}$

Vodeni rastvor sumporvodonična kiselina

- Soli: **sulfidi**

Dobijanje sulfida

- direktnom reakcijom elemenata na povišenoj temperaturi
- dejstvom H_2S na rastvore odgovarajućih iona

zašto srebro tamni stajanjem na vazduhu?

$4Ag(s) + 2H_2S(g) + O_2(g) \rightarrow 2Ag_2S(s) + 2H_2O(l)$

OKSIDACIONI BROJ – II

Rastvorljivost sulfida

- dobro rastvorljivi

  $(NH_4)_2S$, sulfidi alkalnih i zemnoalkalnih metala;
- „rastvorljivi u kiselinama”

  ZnS, FeS, MnS, CoS, NiS (mali K_s)
- „nerastvorljivi u kiselinama”

  sulfidi Cu, Ag, Hg, Cd, Pb, ...(vrlo mali K_s);

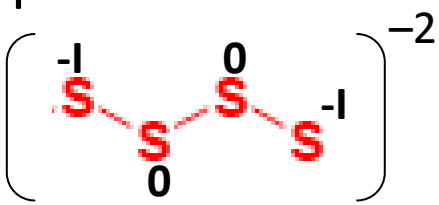
Redukciona sredstva

$S(s) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$ $\qquad E^\ominus = -0{,}48$ V

OKSIDACIONI BROJ – I

Grupa $-S_n-$

polisulfidi



Energija veze S–S
264 kJ/mol

Kod alkalnih metala postoje joni S_n^{2-} n = 2 - 6

- nestabilni i lako se razlažu u kiseloj sredini

$$S_n^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S(g) + S(s)$$

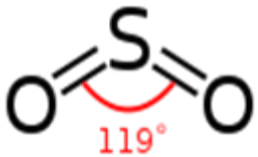
Najpoznatiji su disulfidi $(NH_4)_2S_2$, FeS_2

OKSIDACIONI BROJ IV

Sumpor(IV)-oksid
Sumpor-dioksid

SO_2

- bezbojan, otrovan gas oštrog mirisa



red veze je približno 2

Dobijanje SO_2

- sagorevanje S ili H_2S

$$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

OKSIDACIONI BROJ IV

Rastvaranjem SO_2 u vodi dobija se rastvor „sumporaste kiseline” **SO_2(aq)**

$$SO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- \quad K_{a,1}=1{,}6\cdot10^{-2}$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-} \quad K_{a,2}=1{,}0\cdot10^{-7}$$

Slaba kiselina – hidroliza odgovarajućih soli

- Soli: **sulfiti, hidrogensulfiti**

- **redukciona sredstva**

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\,e^- \rightarrow SO_2(aq) + 2H_2O \qquad E^\ominus = 0{,}16\ \text{V}$$ kisela sredina

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2\,e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^- \qquad E^\ominus = -0{,}94\ \text{V}$$ bazna sredina

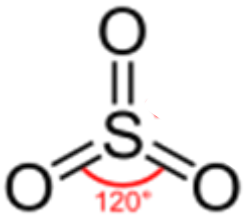
OKSIDACIONI BROJ VI

Najvažnije jedinjenje je sumporna kiselina, H_2SO_4

Anhidrid ove kiseline:

Sumpor(VI)-oksid
Sumpor-trioksid

SO_3



- Bezbojna tečnost na sobnoj temperaturi
- Temperatura topljenja 17 ^oC, temperatura ključanja 44 ^oC
- Gasoviti SO_3 izuzetno korozivna supstanca

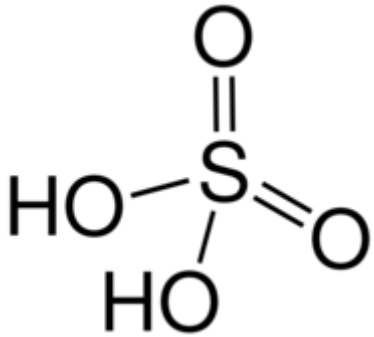
Dobijanje SO_3 u laboratoriji

Termičko razlaganje sulfata, hidrogensulfata, disulfata

$$Fe_2(SO_4)_3(s) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 3SO_3(g)$$

Dobijanje SO_3 iz SO_2 je kinetički nepovoljan proces

GRUPA HALKOGENA - SUMPOR



OKSIDACIONI BROJ VI H_2SO_4

- gusta viskozna tečnost, T_t ~ 10 °C

Dobijanje sumporne kiseline u industriji (200 miliona tona godišnje)

- iz anhidrida SO_3 koji se dobija oksidacijom SO_2

$S(l) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ ili prženjem sulfidnih ruda

$$2SO_2(g) + O_2(g) \overset{450\text{-}600\ ^oC}{\rightleftharpoons} 2SO_3(g)$$

Iako je reakcija egzotermna! – zbog ekonomičnosti

Kontaktni postupak
prevođenje preko katalizatora V_2O_5
(Pt efikasniji, ali skuplji)

$SO_3(g) + H_2SO_4(98\%) \rightarrow H_2S_2O_7$ (pirosumporna kiselina, oleum, pušljiva sumporna kiselina)

$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(l)$ komercijalni proizvod: 96 % H_2SO_4

OKSIDACIONI BROJ VI H_2SO_4

TRI BITNA SVOJSTVA SUMPORNE KISELINE

1. KISELA SVOJSTVA H_2SO_4

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \quad K_{a,1} \approx 10^3$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad K_{a,2} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

jaka kiselina

- soli: **sulfati, hidrogensulfati**

- ne hidrolizuju
- sulfati su termički stabilni
- sulfati su uglavnom rastvorljivi u vodi
  izuzetak su soli Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}.
- sulfat jon nema oksidaciona svojstva

OKSIDACIONI BROJ VI $\mathbf{H_2SO_4}$

TRI BITNA SVOJSTVA SUMPORNE KISELINE

2. OKSIDACIONA SVOJSTVA H_2SO_4

razblažena

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(aq) + 2H_2O \quad E^\ominus = 0{,}16\ V$$

koncentrovana

$$E = E^\ominus + \frac{2{,}303RT}{nF} \log \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^4}{[SO_2]} \qquad E^\ominus > 1{,}3\ V$$

$$Cu + H_2SO_4 \xrightarrow{t} CuSO_4 + \mathbf{SO_2} + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t} CO_2 + 2\mathbf{SO_2} + 2H_2O$$

OKSIDACIONI BROJ VI H_2SO_4

TRI BITNA SVOJSTVA SUMPORNE KISELINE

Dehidratacija glukoze do ugljenika koncentrovanom H_2SO_4

3. DEHIDRATACIONA SVOJSTVA H_2SO_4

Ima veliki afinitet prema vodi

- **dobijanje oksida iz soli**

$$K_2Cr_2O_7(konc.) + H_2SO_4(konc.) \rightarrow 2CrO_3(s) + K_2SO_4 + H_2O$$

$\Delta_{hid}H(H_2SO_4) < 0$ ima veliku vrednost – egzoterman proces rastvaranja!

PRIMENA H_2SO_4

- proizvodnja veštačkih đubriva
- petrohemijska industrija
- polimeri, boje, pigmenti

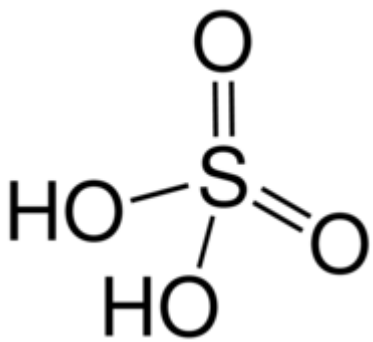
JEDINJENJA SA MEŠOVITIM OKSIDACIONIM BROJEVIMA

Pšroističe iz mogućnosti S da se veže na mesto koje obično zauzima atom O

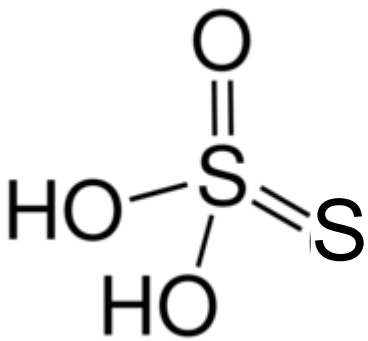
Jedinjenja se izvode iz

- tiosumporne kiseline $H_2S_2O_3$
- politionske kiseline $H_2S_2(S)_nO_6$

(najvažnija tetrationska kiselina)



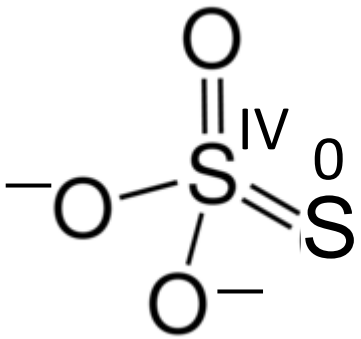
Sumporna kiselina



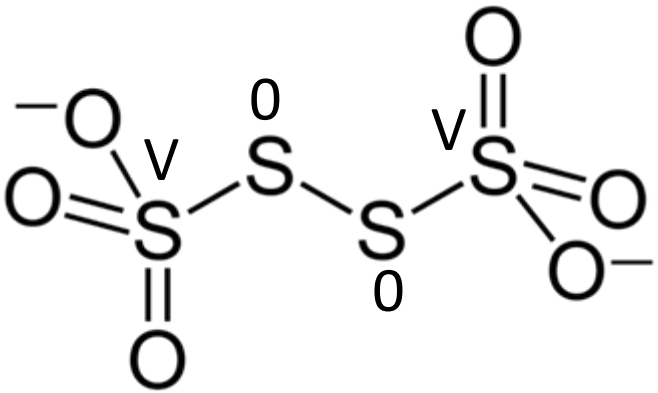
Tiosumporna kiselina

JEDINJENJA SA MEŠOVITIM OKSIDACIONIM BROJEVIMA

-Soli: **tiosulfati**
tetrationati



$S_2O_3^{2-}$
TIOSULFAT-JON,



$S_4O_6^{2-}$
TETRATIONAT-JON

JEDINJENJA SA MEŠOVITIM OKSIDACIONIM BROJEVIMA

DOBIJANJE TIOSULFATA

- reakciji natrijum-sulfata sa elementarnim sumporom na povišenoj *T*

$$SO_3^{2-}(aq) + S(s) \rightarrow \mathbf{S_2O_3^{2-}}(aq)$$

- **nestabilni u kiseloj sredini**

$$S_2O_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

PRIMENA

- u fotografiji
- ukalanjanje otpadnog Cl_2

JEDINJENJA SA MEŠOVITIM OKSIDACIONIM BROJEVIMA

- **tiosulfati su redukciona sredstva**

- sa slabijim oksidacionim sredstvom

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow \mathbf{S_4O_6^{2-}} + 2I^-$$

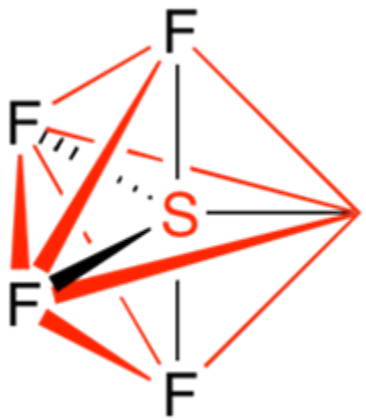
- sa jačim oksidacionim sredstvom

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2\mathbf{SO_4^{2-}} + 8Cl^- + 10H^+$$

JEDINJENJA SA HALOGENIMA

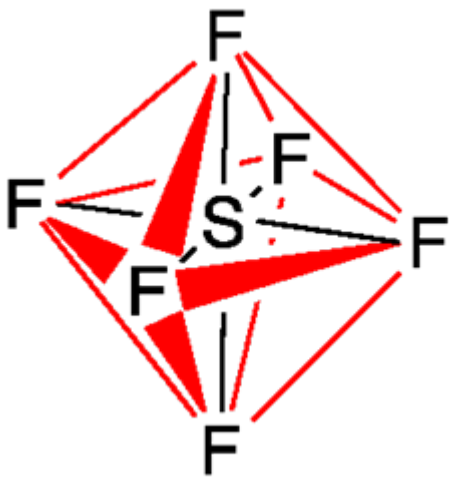
- najveći broj jedinjenja gradi sa fluorom

SF_4



trigonalna bipiramida

SF_6



oktaedar

- korozivan gas
-reaguje sa vodom u tragovima
- sredstvo za fluorovanje

- gas velike gustine, bez boje i mirisa. INERTAN
- dobija se direktnom sintezom iz elemenata

SUMPOR U PRIRODI

Kruženje

- ciklus sumpora u prirodi uključuje veliki broj jedinjenja
- uključen je i živi svet, prirodne naslage S i sulfida, fosilna goriva

Zagađenje

SO_2 – povećana emisija ljudskom aktivnošću

- kisele kiše
- smog (koloidna smeša oksida S, N i čađi)

Biološki

SH - tiol grupa (ili markaptan) ulazi u sastav aminokiselina