

# 1

## ***KIMIA UNSUR-UNSUR TRANSISI***

### **Tujuan Pembelajaran Umum**

Mahasiswa mampu mendeskripsikan sifat-sifat khas unsur-unsur transisi berkaitan dengan konfigurasi elektronik, tingkat oksidasi, pembentukan senyawa kompleks, warna, peran katalitik, dan sifat magnetik, dan memahami hubungan gandengan Russell-Saunders dengan term spektroskopik

### **Tujuan Pembelajaran Khusus**

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa mampu

1. menjelaskan batasan unsur-unsur transisi dengan karakteristik konfigurasi elektroniknya
2. menjelaskan hubungan variasi tingkat oksidasi dengan tersedianya orbital  $d$
3. menjelaskan peran katalitik bagi spesies transisi
4. menjelaskan hubungan sifat magnetik spesies transisi dengan elektron nirpasangan dalam konfigurasi elektronnya
5. melakukan perhitungan teoretik momen magnetik ion-ion transisi
6. menurunkan term spektroskopik berdasarkan gandengan Russell - Saunders

## 1.1 Pengertian Unsur-Unsur Transisi

Ada berbagai pandangan perihal kelompok unsur-unsur transisi. Posisi unsur-unsur yang termasuk kelompok transisi atau peralihan dapat diperiksa pada kerangka sistem periodik unsur bentuk panjang, Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Kerangka Sistem Periodik Unsur menunjukkan posisi unsur-unsur transisi

← <i>s</i> → <i>Logam Reaktif</i>		H											He		
		← <i>d</i> → <i>Logam Transisi</i>										← <i>p</i> → <i>Nonlogam</i>			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn				
		Y										Cd	Sn		
		1) Lu										Hg	Pb		
		2) Lr	Db	JI	Rf	Bh	Hn	Mt	<i>miskin logam (amfoterik)</i>						

1) *Seri Lantanoida, 4f*

2) *Seri Aktinoida, 5f*

Dari kerangka sistem periodik tersebut nampak bahwa dari kiri ke kanan ada pergeseran atau peralihan sifat kelompok unsur-unsur dari logam reaktif yang berkurang secara perlahan dan akhirnya menjadi bersifat nonlogam. Dengan demikian, secara sederhana unsur-unsur transisi menunjuk pada unsur-unsur yang terletak antara kelompok logam reaktif dengan kelompok nonlogam, atau antara kelompok *s* dengan kelompok *p*, yaitu kelompok *d* dan kelompok *f* yang sering disebut transisi dalam (*inner transition*).

.....

.....

.....

.....

## Rangkuman

Unsur-unsur transisi mempunyai karakteristik konfigurasi elektronik ...  $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$ , tidak penuh pada orbital  $d$  bagi atom atau ionnya. Energi elektron dalam orbital  $(n-1)d$  ini selalu lebih rendah dibanding dengan energi elektron dalam orbital  $ns^2$ , dengan pengecualian stabilitas lebih tinggi pada konfigurasi penuh atau setengah penuh. Peran orbital  $(n-1)d$  ini menentukan tingkat oksidasi yang bervariasi, pembentukan senyawa kompleks, sifat magnetik spesies yang bersangkutan. Unsur transisi berperan sebagai katalisator baik dalam bentuk unsurnya maupun dalam bentuk senyawa kompleksnya. Sifat magnetik senyawa transisi berkaitan dengan elektron nirpasangan dalam orbital  $d$ . Sifat magnetik dibedakan dalam dua macam yaitu diamagnetik dan paramagnetik. Dalam sistem multielektron seri  $3d$  berlaku penggantian *Russell-Saunders* yang olehnya dapat ditentukan *state-state* spesies yang bersangkutan.

### 1.8 Soal-Soal Latihan

1. Jelaskan secara singkat batasan mengenai unsur transisi dan bagaimana pengelompokannya ; sebutkan pula sifat-sifat kimiawinya yang khas.
2. Tuliskan formula umum konfigurasi elektronik unsur-unsur transisi; jelaskan perbedaan konfigurasi elektronik (ion) hasil pelepasan satu elektron terluar bagi unsur-unsur transisi dibandingkan dengan unsur-unsur golongan utama (representatif).
3. Tuliskan konfigurasi elektronik atom unsur transisi  ${}_{24}\text{Cr}$ ,  ${}_{25}\text{Mn}$ ,  ${}_{26}\text{Fe}$ ,  ${}_{28}\text{Ni}$ , dan  ${}_{29}\text{Cu}$ ; jelaskan pula kestabilannya untuk atom kromium dan tembaga ditinjau dari diagram aufbau.

4. Jelaskan secara singkat variasi dan banyaknya variasi tingkat oksidasi unsur-unsur transisi serta kestabilannya yang umum.
5. Jelaskan secara singkat perihal sifat diamagnetik, sifat paramagnetik, dan komparasi nilai keduanya.
6. Jelaskan dengan singkat bagaimana efek medan magnetik terhadap massa sampel diamagnetik dan paramagnetik
7. Jelaskan mengapa senyawa transisi umumnya bersifat paramagnetik, dan beri contohnya!
8. Dengan menggunakan data kalibrasi tabung Gouy seperti pada contoh perhitungan dalam buku ini, hitung nilai momen magnetik senyawa kompleks  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{Cl})_2$ , yang dilakukan pada suhu  $22\text{ }^\circ\text{C}$ , dengan data penimbangan: massa rata-rata sampel yang ditimbang tanpa magnetik adalah  $0,18537$  gram, dan massa rata-rata sampel yang ditimbang dengan medan magnetik adalah  $0,19112$  gram.
9. Jelaskan secara singkat pengertian katalisator, cara kerja katalisator dan beri contohnya.
10. Dengan metode A (sub.1.7.2) turunkan term spektroskopik konfigurasi elektronik  $d^3$ ; cocokkan hasilnya dengan hasil menurut metode B. Dengan metode B (sub.1.7.2) turunkan term spektroskopik konfigurasi elektronik  $d^4$ ; cocokkan hasilnya dengan Tabel 1.18.
11. Tentukan simbol *ground state* untuk spesies-spesies dengan konfigurasi elektronik tipe:  $p^3, p^5, d^3, d^4, d^7, d^8, f^3, f^4, f^5, f^7, f^9, f^{10}$ , dan  $f^{12}$ .

**Lingkari salah satu alternatif jawaban yang paling tepat**

1. Pernyataan perihal "batasan" unsur-unsur transisi berikut yang paling tepat adalah:
  - a. Unsur-unsur transisi selalu mempunyai konfigurasi elektronik "*d*" tidak penuh bagi atom-atomnya
  - b. Unsur-unsur transisi mempunyai karakteristik konfigurasi elektronik  $(n-1)d^{(0-10)} ns^2$  bagi atom-atomnya
  - c. Unsur-unsur transisi mempunyai sifat paramagnetik bagi senyawa-senyawanya

- d. Unsur-unsur transisi selalu mempunyai konfigurasi elektronik "*d*" tidak penuh bagi atom-atom atau ion-ionnya
2. Diantara pernyataan-pernyataan berikut ini yang **tidak** menyatakan sifat unsur-unsur transisi adalah:
- Unsur-unsur transisi umumnya mempunyai *rapatan* relatif tinggi daripada unsur-unsur non-transisi
  - Unsur-unsur transisi umumnya mempunyai titik leleh dan titik didih yang relatif tinggi daripada unsur-unsur "non-transisi"
  - Sifat basa unsur-unsur transisi lebih lemah daripada sifat basa logam-logam alkali-alkali tanah
  - Unsur-unsur transisi umumnya "lebih reaktif" daripada logam-logam alkali-alkali tanah
3. Pernyataan berikut ini yang **kurang tepat** perihal unsur-unsur transisi adalah:
- Dalam satu seri periode, jejari atom unsur-unsur transisi semakin besar dengan naiknya nomor atom
  - Energi elektron-elektron " $(n-1)d$ " lebih rendah daripada energi elektron-elektron " $ns$ "
  - Ionisasi unsur-unsur transisi merupakan pelepasan elektron-elektron " $ns$ " lebih dulu sebelum elektron-elektron  $(n-1)d$
  - Terjadinya variasi tingkat oksidasi unsur-unsur transisi disebabkan oleh kemungkinan pelepasan elektron-elektron " $d$ "
4. Penulisan konfigurasi elektronik sangat tepat diurutkan berdasarkan kenaikan energi orbital dari rendah ke tinggi; oleh karena itu penulisan konfigurasi elektronik yang paling tepat bagi spesies berikut ini adalah:
- ${}_{25}\text{Mn} : [18\text{Ar}] 4s^2 3d^5$
  - ${}_{29}\text{Cu} : [18\text{Ar}] 4s^2 3d^9$
  - ${}_{29}\text{Cu}^+ : [18\text{Ar}] 4s^1 3d^9$
  - ${}_{22}\text{Ti} : [18\text{Ar}] 3d^2 4s^2$
5. Konfigurasi elektronik "spesies" berikut ini benar **kecuali**:
- ${}_{24}\text{Cr} : [18\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
  - ${}_{24}\text{Cr}^{2+} : [18\text{Ar}] 3d^4$
  - ${}_{29}\text{Cu}^+ : [18\text{Ar}] 3d^9 4s^1$
  - ${}_{29}\text{Cu} : [18\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
6. Salah satu sifat atom unsur  ${}_{21}\text{Sc}$  yang benar adalah:
- Stabil dalam senyawaan dengan tingkat oksidasi +2 oleh karena melepaskan kedua elektron  $4s^2$
  - Stabil dalam senyawaan dengan tingkat oksidasi +3 oleh karena melepaskan elektron  $4s^2 3d^1$
  - Stabil dalam senyawaan dengan tingkat oksidasi +2 dan +3

- d. Stabil dalam senyawaan dengan tingkat oksidasi +1 oleh karena melepaskan elektron  $3d^1$
7. Variasi tingkat oksidasi unsur-unsur transisi "3d" dalam satu seri :
- semakin banyak dengan naiknya nomor atom
  - semakin sedikit dengan naiknya nomor atom
  - relatif semakin banyak sampai dengan pertengahan seri
  - tidak jelas
8. Pernyataan berikut yang **kurang** tepat berkaitan dengan seri 3d adalah:
- Tingkat oksidasi unsur-unsur transisi 3d yang paling umum adalah +2 dan +3
  - Tingkat oksidasi rendah terdapat pada awal dan ujung seri
  - Tingkat oksidasi tertinggi dimungkinkan bagi unsur dengan nomor atom tertinggi
  - Tingkat oksidasi tertinggi terdapat pada atom unsur pertengahan seri
9. Pernyataan-pernyataan berikut ini berkaitan dengan banyaknya variasi tingkat oksidasi unsur-unsur transisi **kecuali**:
- banyaknya orbital  $d$  yang masih kosong atau yang sudah isi setengah penuh pada pertengahan pertama seri transisi
  - daya tarik inti yang relatif lemah terhadap orbital-orbital  $d$  yang kosong dan atau setengah penuh
  - daya tarik inti yang relatif semakin kuat terhadap orbital  $d$  yang berisi setengah penuh dan penuh
  - jari-jari atom yang semakin pendek sampai dengan pertengahan pertama seri transisi
10. Pernyataan yang **kurang** tepat berkaitan dengan atom  ${}_{26}\text{Fe}$  adalah:
- mempunyai konfigurasi elektronik  $[\text{}_{18}\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
  - mudah melepas elektron  $4s^2$  menghasilkan tingkat oksidasi +2
  - mudah melepaskan tiga elektron dan meninggalkan konfigurasi  $3d^5$  - setengah penuh bagi spesies dengan tingkat oksidasi +3
  - kestabilan Fe(II) dikaitkan dengan konfigurasi elektronik setengah penuh  $[\text{}_{18}\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
11. Salah satu pernyataan berikut yang **tidak** tepat berkaitan dengan sifat magnetik adalah:
- Setiap elektron secara individual bersifat magnetik permanen oleh karena gerakan *spin* ( $s$ ) elektron yang bersangkutan

- b. Setiap (2) elektron yang berpasangan dalam orbitalnya bersifat saling meniadakan sifat magnetik-spin oleh karena arah spin yang saling anti-paralel
- c. Sifat magnetik-spin spesies (ion, atom, molekul) unsur-unsur transisi terutama sebanding dengan banyaknya elektron-elektron yang tidak berpasangan
- d. Sifat magnetik suatu spesies ditimbulkan oleh karena adanya induksi medan magnet dari luar
12. Salah satu pernyataan berikut yang **tidak** tepat berkaitan dengan sifat magnetik sampel adalah:
- a. Suatu sampel diamagnetik yang diletakkan dalam pengaruh medan magnetik luar akan berinteraksi tertolak menjauhi medan
- b. Suatu sampel diamagnetik tidak akan berubah beratnya sekalipun ditimbang di dalam pengaruh medan magnetik luar
- c. Suatu sampel paramagnetik yang diletakkan dalam pengaruh medan magnetik luar akan berinteraksi tertarik ke dalam medan
- d. Suatu sampel paramagnetik akan bertambah beratnya jika ditimbang di dalam pengaruh medan magnetik luar
13. Salah satu pernyataan berikut yang **tidak** benar adalah:
- a. Senyawa  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bersifat paramagnetik
- b. Senyawa  $\text{CuCl}_2$  mempunyai momen magnetik kira-kira 1,7 BM
- c. Molekul  $\text{FeCl}_3$  mungkin dapat bersifat diamagnetik
- d. Spesies  $\text{Fe(II)}$  mungkin dapat bersifat diamagnetik
14. Sifat paramagnetik dapat ditunjukkan oleh senyawa berikut:
- a.  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$                       b.  $\text{CuCl}$                       c.  $\text{TiCl}_4$                       d.  $\text{VCl}_4$
15. Senyawaan mangan ( $_{25}\text{Mn}$ ) yang **pasti** bersifat diamagnetik adalah:
- a.  $\text{KMnO}_4$                       b.  $\text{MnO}_4^{2-}$                       c.  $\text{MnSO}_4$                       d.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$
16. Ion-ion berikut mungkin saja bersifat diamagnetik, **kecuali**:
- a.  $_{27}\text{Co}^{2+}$                       b.  $_{27}\text{Co}^{3+}$                       c.  $_{28}\text{Ni}^{2+}$                       d.  $_{29}\text{Cu}^+$
17. Berikut ini adalah sifat-sifat unsur-unsur transisi yang dapat dikaitkan dengan perannya sebagai katalisator, **kecuali**:
- a. Kemampuannya membentuk senyawa kompleks *antara*
- b. Adanya variasi tingkat oksidasi hingga memungkinkan terjadinya reaksi redoks

- c. Kemampuan adsorpsi (*kemis-fisis*) terhadap molekul-molekul reaktan (gas)
  - d. Reaktifitas yang relatif rendah daripada logam alkali-alkali tanah.
18. Dalam reaksi-reaksi fase gas, berikut ini adalah keadaan kemungkinan keterlibatan katalisator yang umum, **kecuali**:
- a. Katalisator dalam fase padatan, baik logam ataupun oksidanya
  - b. Katalisator berperan dalam pembentukan senyawa kompleks
  - c. Katalisator terlibat dalam proses redoks
  - d. Katalisator bekerja secara adsorpsi (*kemis-fisis*)
19. Dalam reaksi sintesis amonia:  $2 \text{N}_2 (g) + 3 \text{H}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (g)$ , dipakai katalisator besi, Fe ; mekanisme kerja katalisator ini diduga:
- a. mengadsorpsi secara kemisorpsi (*kemisorpsi*) molekul-molekul reaktan sehingga menjadi lebih aktif
  - b. terlibat dalam reaksi redoks,  $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  hingga meningkatkan laju reaksi
  - c. terlibat dalam pembentukan senyawa kompleks Fe-H yang mudah diserang oleh molekul  $\text{N}_2$
  - d. terlibat dalam pembentukan senyawa kompleks Fe-N yang mudah diserang oleh molekul  $\text{H}_2$
20. Dalam proses reaksi pembuatan asam sulfat dari oksidasi belerang oleh oksigen dipakai katalisator *vanadat*, Vanadium(V); kerja katalisator ini diduga:
- a. mengadsorpsi molekul-molekul gas oksigen hingga lebih aktif mengoksidasi belerang
  - b. mengadsorpsi molekul-molekul gas  $\text{SO}_3$  hasil oksidasi hingga aktif bereaksi dengan air
  - c. mengadsorpsi dan terlibat dalam reaksi redoks terhadap molekul gas  $\text{SO}_2$  maupun  $\text{O}_2$
  - d. terlibat dalam pembentukan senyawa kompleks vanadium-sulfat sebagai senyawa antara



# 2

## SENYAWA KOMPLEKS

### Tujuan Pembelajaran Umum

Mahasiswa mampu mendeskripsikan batasan senyawa kompleks, jenis ligan, bilangan koordinasi, penulisan formula, penamaan, perkembangan teori formulasi ikatan dalam senyawa kompleks menurut model rantai Blomstrand-Jorgensen, dan model Werner, bangun geometri, dan isomer senyawa kompleks.

### Tujuan Pembelajaran Khusus

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa mampu

1. menjelaskan bahwa formula senyawa kompleks tersusun atas atom pusat yang berikatan dengan ligan sebagai gugus pengeliling dengan cara ikatan koordinasi
2. mengidentifikasi bilangan koordinasi senyawa kompleks
3. mengidentifikasi jenis ligan multidentat
4. memberi nama senyawa kompleks menurut IUPAC
5. menggambarkan formulasi ikatan dalam senyawa kompleks menurut model Blomstrand-Jorgensen dan model Werner
6. menggambarkan bangun geometri senyawa kompleks dan berbagai isomernya
7. menyadari pentingnya peran senyawa kompleks dalam kehidupan

## 2.1 Batasan Senyawa Kompleks

Senyawa-senyawa seperti air,  $\text{H}_2\text{O}$ , asam hidroklorida,  $\text{HCl}$ , natrium hidroksida,  $\text{NaOH}$ , garam natrium klorida,  $\text{NaCl}$ , asam sulfat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , natrium sulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan perak klorida,  $\text{AgCl}$  menunjukkan ikatan antara dua atom atau lebih berdasarkan valensi atom-atomnya yang sudah tepat atau jenuh, yaitu masing-masing  $\text{H} = +1$ ,  $\text{O} = -2$ ,  $\text{Na} = +1$ ,  $\text{Cl} = -1$ ,  $\text{S} = +6$ , dan  $\text{Ag} = +1$ . Demikian juga bagi senyawa-senyawa  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  maupun  $\text{CuSO}_4$ , valensi logam  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , dan  $\text{Cu}$  masing-masing adalah  $+2$ . Senyawa-senyawa seperti ini dikatakan sebagai senyawa sederhana.

Namun demikian, peristiwa melarutnya endapan  $\text{AgCl}$  dalam larutan amonia, demikian juga berubahnya larutan biru muda  $\text{CuSO}_4$  dalam air menjadi biru tua pada penambahan larutan amonia, merupakan peristiwa yang membingungkan para ahli kimia pada waktu itu. Hal ini disebabkan oleh hadirnya atau bergabungnya molekul netral  $\text{NH}_3$  dalam suatu senyawa yang sudah netral tersebut, jelas tidak dapat dipahami berdasarkan nilai valensi seperti halnya pada senyawa-senyawa sederhana di atas. Di kemudian hari pelarutan tersebut masing-masing dapat diidentifikasi sebagai terbentuknya ion (kompleks)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , dan  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Demikian juga keberhasilan isolasi senyawa *pink*  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yang kemudian lebih tepat ditulis sebagai  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , dan senyawa  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$  yang ternyata bukan garam rangkap karena tidak menghasilkan ion  $\text{CN}^-$ , lagi-lagi tidak dapat dijelaskan berdasarkan ikatan valensi sederhana. Oleh karena itu, senyawa-senyawa seperti ini dinyatakan sebagai senyawa *kompleks*, sesuai dengan sifatnya yang rumit-kompleks, memerlukan pemahaman tersendiri lebih lanjut. Walaupun dewasa ini senyawa-senyawa tersebut relatif sudah bukan hal yang rumit lagi, istilah kompleks masih tetap dipakai; istilah lain yang sering dipakai adalah senyawa koordinasi karena senyawa kompleks tersusun oleh ikatan koordinasi, meskipun adanya (ikatan) koordinasi tidak hanya ditunjukkan oleh senyawa unsur-unsur transisi saja.

.....  
.....

## Rangkuman

Senyawa kompleks tersusun atas atom pusat, yang umumnya logam-logam transisi, dan ligan sebagai gugus mengelilingi. Ligan menyediakan atom donor pasangan elektron menyendiri untuk pembentukan ikatan koordinat dengan atom pusat. Banyaknya ikatan koordinat merupakan bilangan koordinasi senyawa kompleks yang bersangkutan. Ligan dapat berupa ion ataupun molekul netral, dengan kemampuan mono- ataupun multi-dentat. Bangun geometri yang umum bagi senyawa kompleks adalah tetrahedron (bilangan koordinasi 4), bujursangkar (bilangan koordinasi 4), dan oktahedron (bilangan koordinasi 6). Dalam senyawa kompleks dikenal berbagai isomer, yaitu isomer ionisasi, hidrasi, pertautan, cis-trans, fac-mer, dan isomer optis aktif-inaktif. Metalosena juga dipertimbangkan sebagai senyawa koordinasi dengan pasangan elektron berasal dari lingkaran atau ikatan tak-jenuh hidrokarbon. Demikian juga kluster metal dengan adanya ikatan kovalen metal-metal. Peran senyawa koordinasi sangat penting dalam berbagai aspek kehidupan manusia.

### 2.11 Soal-Soal Latihan

1. Jelaskan secara singkat batasan senyawa kompleks dan formula yang umum yang menyangkut perihal atom pusat, ligan dan ikatan-nya, dan bilangan koordinasinya.
2. Beri nama senyawa kompleks berikut ini:
  - a.  $K_3[CoF_6]$
  - b.  $[PtCl_6]^{2-}$
  - c.  $[Co(NH_3)_6][Cr(NO_2)_6]$
  - d.  $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$
  - i.  $Cu_2[Fe(CN)_6]$
  - j.  $[Cu(H_2O)_4(NH_3)_2] SO_4$
  - k.  $[Cr(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$
  - l.  $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$

- e.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{SCN})_6]$                       m.  $[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$   
 f.  $\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$                       n.  $[\text{PtCl}_2(\text{phen})_2]$   
 g.  $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$                       o.  $[\text{Co}(\text{ONO})_2(\text{py})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$   
 h.  $[\text{Ir}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$                       p.  $[\text{Mn}(\text{SCN})(\text{CO})_5]$

3. Suatu senyawa kompleks terdiri atas spesies  $\text{Co}^{3+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $(\text{CN}^-)_6$  dan  $(\text{NH}_3)_6$ . Selidiki kemungkinan jenis isomernya, tulis formula dan nama masing-masing isomer tersebut. Selidiki pula jenis isomer untuk senyawa  $[\text{NiCl}_2(\text{en})]$ .
4. Dengan penemuan senyawa-senyawa berikut (a)  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , (b)  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , dan (c)  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , jelaskan rumus bangunnya menurut teori rantai Blomstrand – Jørgensen. Jelaskan pula kegagalan teori rantai tersebut setelah ditemukannya senyawa kompleks baru (d)  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ .
5. Gambar struktur ruang senyawa kompleks berikut ini, selidiki kemungkinan jenis isomer, dan berilah namanya:  
 a.  $[\text{Cu}(\text{DMG})_2]$     b.  $[\text{NiCl}_2(\text{phen})_2]$     c.  $[\text{PtClBr}(\text{py})(\text{NH}_3)]$     d.  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

## 6. Lingkari salah satu alternatif jawaban yang paling tepat

- 6.1. Salah satu pernyataan berikut yang **kurang** tepat perihal senyawa kompleks adalah bahwa dalam senyawa kompleks:
- logam transisi umumnya bertindak sebagai atom/ion pusat
  - ligan merupakan gugus atom/ion mengelilingi atom/ion pusat
  - ligan dapat berupa ion dan atau molekul netral
  - ikatan antara atom pusat dengan ligan merupakan ikatan ionik.
- 6.2. Salah satu pernyataan berikut yang **kurang** tepat perihal senyawa kompleks adalah bahwa dalam senyawa kompleks:
- muatan ion kompleks ditentukan oleh jumlah muatan ion / atom pusat dan muatan ligan
  - atom pusat bertindak sebagai asam Lewis
  - bilangan koordinasi sama dengan banyaknya ligan mengelilingi
  - ligan mengelilingi bertindak sebagai donor pasangan elektron
- 6.3. Senyawa berikut yang dianggap **kurang** tepat dipandang sebagai senyawa kompleks adalah:
- |  |   |
|--|---|
| a. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | c. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ |
| b. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$  | d. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$           |

- 6.4. Senyawa-senyawa kompleks berikut mempunyai bilangan koordinasi enam; jika dituliskan rumusan formula secara benar maka yang pasti **tidak** menghasilkan ion kompleks adalah:
- |  |   |
|--|---|
| a. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | c. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$                           |
| b. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$        | d. $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
- 6.5. Salah satu pernyataan berikut ini yang **tidak** tepat perihal senyawa kompleks adalah bahwa:
- bilangan koordinasi sama dengan banyaknya ikatan kovalen koordinat pada atom / ion pusat
  - dalam senyawa kompleks interaksi antara atom/ion pusat dan ligan dapat dipandang sebagai interaksi asam-basa Lewis
  - dalam senyawa kompleks atom/ion pusat bertindak sebagai donor pasangan elektron
  - dalam senyawa kompleks ikatan atom/ion pusat dengan ligan membentuk bangun tertentu dalam ruang, misalnya bangun oktahedron untuk enam ikatan
- 6.6. Senyawa kompleks dengan formula  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
- mempunyai nama : pentaaminakloridokobalt(III) klorida
  - mempunyai nama : kobaltipentaaminatriklorida
  - mempunyai nama : kobalt(III)pentaaminamonoklor diklorida
  - mempunyai ion pusat  $\text{Co}^{2+}$
- 6.7. Jika ditinjau dari perspektif senyawa kompleks, formula kalium permanganat dapat ditulis:  $\text{K}[\text{MnO}_4]$  ; spesifikasi yang **tidak** tepat dalam hal ini adalah bahwa senyawa ini:
- mempunyai nama kalium tetraoksidomanganat(VII)
  - mempunyai ion/atom pusat  $\text{Mn}^{7+}$
  - mempunyai ligan oksido  $\text{O}^{2-}$
  - berwarna disebabkan oleh karena terjadinya transisi elektron dari orbital  $3d$  yang satu ke orbital  $3d$  yang lain dalam atom Mn
- 6.8. Nama yang tepat bagi senyawa kompleks  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  adalah:
- Trikalium feriheksasianida
  - Kalium feriheksasianida
  - Kalium heksasianidoferat(III)
  - Kalium heksasianidobesi(III)

- 6.9. Salah satu pernyataan berikut yang **tidak** tepat perihal warna dalam senyawa kompleks adalah bahwa:
- senyawa kompleks mempunyai warna tertentu karena menyerap sinar dengan panjang gelombang tertentu pada daerah visibel dan meninggalkan sinar tampak yang lain
  - nilai panjang gelombang pada serapan maksimum suatu senyawa kompleks berbanding langsung dengan energinya
  - energi sinar berwarna yang diserap oleh senyawa kompleks sesuai dengan energi perpindahan/transisi elektron antar orbital-orbital  $3d$
  - perbedaan energi sinar yang diserap menghasilkan warna komplemen yang berbeda pula
- 6.10. Nama senyawa kompleks  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$  adalah :
- tetraaminadiaquatembaga(II) sulfat
  - tetraaminadiaquatembaga(I) sulfat
  - tetraaminasulfatotembaga(II) dihidrat
  - tembaga(II) tetraaminadihidratsulfat

# 3

## TEORI IKATAN DALAM SENYAWA KOMPLEKS

### Tujuan Pembelajaran Umum

Mahasiswa mampu mendeskripsikan konsep nomor atom efektif, teori ikatan valensi (VBT), teori medan kristal (CFT), dan teori orbital molekular (MOT); sifat magnetik dia-/para- magnetik, high-/low- spin, bangun geometri senyawa kompleks berkaitan dengan model hibridisasi VBT, besarnya pembelahan orbital  $d$  oleh kuat-lemahnya medan kristal model CFT, dan tingkat kovalensi model MOT.

### Tujuan Pembelajaran Khusus

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa mampu

1. menghitung nomor atom efektif dalam senyawa kompleks.
2. menjelaskan jenis hibridisasi dalam hubungannya dengan geometri, sifat spin, dan sifat magnetik senyawa kompleks
3. melukiskan diagram pemisahan orbital  $d$  dalam medan kubus
4. menentukan konfigurasi elektronik  $d^n$  dalam medan ligan otahedron kuat/lemah dan tetrahedron, hubungannya dengan sifat spin dan sifat magnetik
5. menghitung energi stabilisasi medan kristal senyawa kompleks dalam hubungannya dengan energi pemisahan,  $10Dq$ .
6. meramalkan pemilihan bangun oktahedron terhadap tetrahedron berdasarkan energi stabilisasi medan kristal, bangun terdistorsi, dan peran kontribusi orbital pada sistem konfigurasi elektronik tertentu
7. menjelaskan hubungan warna dengan transisi elektronik dalam senyawa kompleks
8. melukiskan diagram orbital molekular, konfigurasi elektronik, dan menghitung orde ikatan senyawa kompleks menurut model orbital molekular.

### 3.1 Konsep Nomor Atom Efektif (NAE)

Teori Werner memunculkan besaran baru dengan istilah *valensi sekunder*; hal ini menghasilkan perkembangan baru dalam melukiskan ikatan kimia yang akhirnya di kemudian hari muncul sebagai ikatan kovalen koordinat. Ikatan ini adalah ikatan kovalen yang terbentuk dari elektron pasangan menyendiri (*lone pair of electron*) yang asalnya dari satu pihak untuk dimiliki bersama oleh kedua belah pihak atom yang mengadakan ikatan. Sebagai contoh, senyawa  $\text{NH}_3$  yang mengandung sepasang elektron menyendiri pada atom N, dapat mengadakan ikatan secara koordinasi dengan asam  $\text{H}^+$ , sehingga  $\text{NH}_3$  bertindak sebagai basa Lewis. Hal inilah yang mendasari pembentukan ikatan dalam senyawa kompleks, dengan ligan bertindak sebagai basa Lewis atau sebagai atom donor pasangan elektron terhadap atom pusat.

Penjelasan mengapa senyawa kompleks dapat terbentuk menjadi perhatian banyak para ahli kimia sehingga melahirkan berbagai macam teori. Teori yang paling awal dan sangat sederhana adalah konsep nomor atom efektif (*Effective Atomic Number*). Penyimpangan konsep ini terhadap senyawa-senyawa kompleks baru yang ditemukan lebih lanjut serta ketidakmampuan konsep ini dalam menjelaskan sifat-sifat kimiawi senyawa kompleks melahirkan berbagai macam teori yang lebih modern yaitu teori ikatan valensi, teori medan kristal, dan teori orbital molekular, yang menjadi bahasan utama dalam bab ini. Meskipun demikian, konsep nomor atom efektif dengan sangat sederhana dapat diterapkan dalam senyawa kompleks karbonil khususnya.

Telah lama diketahui bahwa unsur-unsur gas mulia, He, Ne, Ar, Kr, Xe, dan Rn, dikenal bersifat *inert* (lembam), sangat tidak reaktif. Telah disadari pula bahwa kestabilan banyak senyawa ada kaitannya dengan pembentukan ikatan sedemikian sehingga atom-atom yang bersangkutan mempunyai konfigurasi elektronik yang sama dengan konfigurasi elektronik atom unsur gas mulia terdekat. Dalam banyak senyawa kompleks dari logam-logam transisi pertama, ternyata ditemui adanya jumlah elektron sebesar 36 di seputar atom pusat, dan jumlah ini disebut sebagai nomor atom efektif (NAE); beberapa contoh terdapat pada Tabel 3.1.

.....



## Rangkuman

Pada awalnya, pembentukan senyawa kompleks dikaitkan dengan konsep sederhana, nomor atom efektif, yakni jumlah elektron yang dapat diakomodasi oleh ion transisi termasuk pasangan elektron ligan; angka 36 dan 18 merupakan angka ajaib yang dipakai sebagai ukuran terjadinya senyawa kompleks. Teori ikatan valensi, VBT, dalam model hibridisasi berhasil menjelaskan senyawa kompleks yang berkaitan dengan bangun geometri, sifat spin dan sifat magnetik senyawa kompleks. Teori medan kristal, CFT, menjelaskan terjadinya pembelahan (energi) orbital  $d$  oleh karena interaksinya dengan ligan dalam geometri kompleks. Jenis geometri dan kuat/lemahnya interaksi ini membawa konsekuensi konfigurasi elektronik spin tinggi /spin rendah yang berkaitan dengan sifat diamagnetik/paramagnetik senyawa kompleks. Lebih lanjut, terjadinya transisi elektronik dari energi orbital  $d$  lebih rendah ke energi orbital  $d$  lebih tinggi diasosiasikan dengan warna senyawa kompleks yang bersangkutan. Pemilihan bangun oktahedron dibanding dengan tetrahedron dapat dikaitkan dengan harga energi stabilisasi medan kristal yang lebih besar. Bangun geometri terdistorsi juga mampu diramalkan atas dasar konfigurasi elektronik pada orbital  $d$  yang mengalami pembelahan. Sifat kovalensi baik peran ikatan  $\sigma$  maupun  $\pi$  senyawa kompleks hanya dijelaskan oleh teori orbital molekular, MOT. Teori ini mampu melukiskan diagram orbital molekular dengan konfigurasi elektronik yang membedakan spin tinggi dengan spin rendah. Teori ini juga mampu mengidentifikasi orde ikatan, sebagai salah satu aspek yang berkaitan dengan kestabilan senyawa kompleks.

### 3.5 Soal-Soal Latihan

1. Hitung nomor atom efektif ion-ion kompleks berikut:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ ,  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  dan  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2](\text{SO}_4)$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ ,  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
2. Jelaskan jenis hibridisasi, sifat magnetik, sifat spin, dan geometri senyawa / ion kompleks berikut menurut teori ikatan valensi:  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ ,  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , dan  $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ .

3. Lengkapi Tabel 1 (dengan garis pemisah antar dua tipe orbital) dan Tabel 2 berikut dengan merujuk Gambar 3.4, Tabel 3.4, dan Tabel 3.6 pada buku ini.

Tabel 1. Konfigurasi elektronik spesies  $3d^x$  dalam medan ligan tetrahedron

$d^x$	Medan Ligan Lemah					Medan Ligan Kuat				
						$e$	$t_2$			
1	↑	...	...	...	...			↑	...	...
2	↑	...	...	...	...			↑	...	...
3	↑	...	...	...	...			↑	...	...
4	↑	...	...	...	...			↑	...	...
5	↑	...	...	...	...			↑	...	...
6	↑	...	...	...	...			↑	...	...
7	↑	...	...	...	...			↑	...	...
8	↑	...	...	...	...			↑	...	...
9	↑	...	...	...	...			↑	...	...
10	↑	...	...	...	...			↑	...	...

Tabel 2. Harga  $CFSE$  spesies  $d^n$  dalam medan tetrahedron  
( $x = \text{jumlah elektron tak berpasangan}$ )

$d^n$	Medan Ligan Lemah	Medan Ligan Kuat
-------	-------------------	------------------

	konfigurasi	$x$	CFSE	konfigurasi	$x$	CFSE
$d^1$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^2$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^3$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^4$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^5$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^6$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^7$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^8$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^9$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
$d^{10}$	.....	.....	.....	.....	.....	.....

- Gunakan informasi Tabel 3.6, Tabel 3.9, Gambar 3.111 serta penjelasannya dalam buku ini untuk menghitung nilai CFSE spesies Cu(II), Co(II) *spin tinggi*, dan Fe(II) *spin tinggi* berdasarkan nilai energi kisinya.
- Jelaskan dengan diagram kemungkinan bentuk distorsi ion  ${}_{24}\text{Cr}^{2+}$  (*h.s*) dalam lingkungan oktahedron. Selidiki pula kemungkinan ada tidaknya dan atau lemah kuatnya bentuk distorsi dari ion-ion berikut:  ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$  (*h.s*),  ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$  (*l s*),  ${}_{24}\text{Cr}^{2+}$  (*l s*),  ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$  (*l s*),  ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$  (*h s*),  ${}_{27}\text{Co}^{2+}$  (*h s*), dan  ${}_{27}\text{Co}^{2+}$  (*l s*).
- Jelaskan kemungkinan pemilihan struktur spinel bagi  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .
- Ramalkan harga momen magnetik dan kemungkinan ada tidaknya kontribusi orbital pada senyawa kompleks (a)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , (b)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , dan  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .
- Jelaskan sifat magnetik, ada tidaknya distorsi geometri, dan warna biru ion kompleks  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
- $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  adalah sistem  $d^0$ , tetapi keduanya berwarna; jelaskan!
- Gambarkan diagram orbital molekular ion kompleks- $\sigma$   $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , susun pula konfigurasi elektronik orbital molekularnya, dan hitung orde ikatannya.

# 4

## TERMODINAMIKA DAN KINETIKA SENYAWA KOMPLEKS

### Tujuan Pembelajaran Umum

Mahasiswa mampu mendeskripsikan konsep kestabilan menurut aspek termodinamika dan kinetika, mekanisme reaksi substitusi  $SN^1$ - $SN^2$ , efek trans, redoks luar/dalam-bola, dan reaksi asam-basa senyawa kompleks.

### Tujuan Pembelajaran Khusus

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa mampu

1. menjelaskan jenis kestabilan termodinamika dan kestabilan kinetika
2. menjelaskan faktor-faktor yang menentukan kestabilan termodinamika senyawa kompleks
3. menjelaskan mekanisme reaksi substitusi senyawa kompleks
4. menjelaskan mekanisme reaksi efek trans
5. menjelaskan mekanisme reaksi redoks luar-bola dan dalam-bola

#### 4.1 Kestabilan dan Kelabilan Senyawa Kompleks

Semua ion logam mempunyai kemampuan membentuk ion kompleks. Ion dengan jari-jari pendek dan muatan besar khususnya ion-ion logam golongan transisi yang mempunyai orbital  $d$  kosong, benar-benar sangat mudah membentuk senyawa kompleks. Sesungguhnya, bahkan ion  $Na^+$  yang mempunyai jari-jari

relatif panjang dan muatan kecil juga membentuk senyawa kompleks; tetapi, kompleks natrium ini segera terurai oleh air, dan mungkin membentuk spesies yang lebih stabil  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ .

Pembahasan sifat kestabilan relatif dibedakan dalam dua hal yaitu kestabilan *termodinamik* dan kestabilan *kinetik*. Kestabilan termodinamik berkaitan dengan energi ikatan metal-ligan, tetapan kestabilan dan variabel-variabel turunannya atau potensial redoks yang mengukur kestabilan tingkat valensi metal. Kestabilan kinetik berkaitan dengan sifat senyawa kompleks dalam larutan yang menyangkut laju dan mekanisme reaksi kimiawi, misalnya substitusi dan transfer elektron atau transfer gugus, termasuk juga pembentukan senyawa kompleks “antara” atau kompleks “teraktivasi”. Kestabilan termodinamik dinyatakan dengan istilah *stabil* dan *tak-stabil* sedangkan kestabilan kinetik dinyatakan dengan istilah *inert* (lembam) dan *labil*. Jadi, suatu senyawa kompleks yang bersifat stabil (termodinamik) mungkin bersifat *labil* atau mungkin bersifat *inert*; demikian juga senyawa kompleks tak-stabil mungkin juga bersifat *inert* walaupun biasanya bersifat *labil*.

Suatu contoh yang sangat tepat untuk melukiskan kedua sifat termodinamik dan sifat kinetik ditunjukkan oleh beberapa senyawa kompleks berikut. Laju pertukaran ligan-ligan dalam beberapa senyawa kompleks sianido telah dipelajari dengan menggunakan ligan sianido yang diberi label karbon radioaktif. Suatu senyawa kompleks labil mengalami pertukaran ligan-ligan secara cepat, dengan ukuran waktu paroh reaksi misalnya kira-kira 1 menit; sebagai contoh adalah senyawa kompleks tetrasianidonikelat(II):



.....  
 .....

## Rangkuman

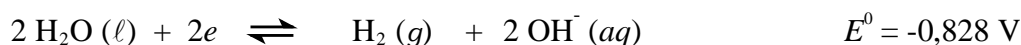
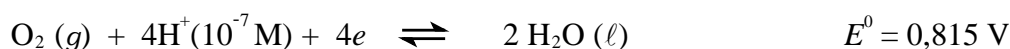
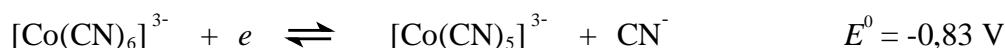
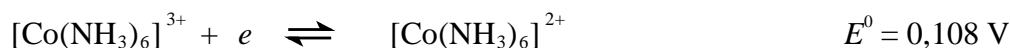
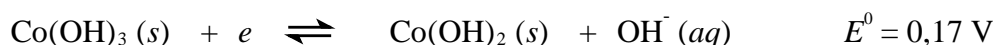
Kestabilan relatif senyawa kompleks dibedakan dalam kestabilan termodinamik, yaitu stabil dan tak stabil, dan kestabilan kinetik, yaitu *inert* dan *labil*. Kestabilan termodinamik berkaitan dengan energi, dan kestabilan kinetik berkaitan dengan mekanisme laju terhadap perubahan. Mekanisme pembentukan senyawa kompleks dapat ditinjau dari reaksi substitusi model  $SN^1$  dan  $SN^2$ . Dalam pembentukan senyawa kompleks bujursangkar dikenal dengan mekanisme substitusi efek trans. Mekanisme pembentukan senyawa kompleks dalam proses redoks, transfer elektron diduga melalui pembentukan jembatan dalam kompleks antara atau melalui tumbukan langsung. Proses redoks juga ditinjau menurut model koordinasi lingkungan dalam-/luar- bola.

### 4.6 Soal-Soal Latihan

1. a. Apa yang dimaksud dengan kestabilan ion kompleks dalam aspek termodinamik?  
b. Sifat-sifat atom pusat yang mana yang menaikkan kestabilan ion kompleks?  
c. Bagaimana kecenderungan kestabilan ion kompleks berkaitan dengan sifat kelat ligan?
2. a. Apakah istilah kompleks *labil* mengindikasikan bahwa kompleks ini tak stabil secara termodinamik? Jelaskan jawaban Anda dengan contoh  
b. Apakah istilah kompleks *inert* mengindikasikan bahwa kompleks ini benar-benar stabil secara termodinamik? Jelaskan jawaban Anda dengan contoh
3. Selidiki tiap pasangan ion kompleks berikut ini, mana yang mempunyai tetapan disosiasi lebih kecil, jelaskan!
  - a.  $[Co(en)_3]^{3+}$  dengan  $[Co(en)_3]^{2+}$
  - b.  $[Cu(gly)_2]$  dengan  $[Zn(gly)_2]$
  - c.  $[Cd(en)_2]^{2+}$  dengan  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$

4. Tetapan disosiasi total untuk senyawa kompleks  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  adalah  $3 \times 10^{-21}$ . Berapa konsentrasi maksimum ion  $\text{Fe}^{3+}$  dalam sebuah larutan yang berisi 0,01M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  dan juga 1,5 M  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ?

5. Berikut adalah data potensial reduksi standar ion kobalt:

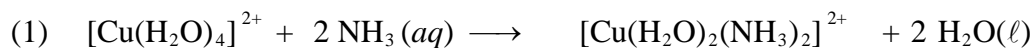


Spesies kobalt(III) yang mana yang mampu mengoksidasi air, dan spesies kobalt(II) yang mana yang akan teroksidasi oleh air. Jelaskan jawaban Anda.

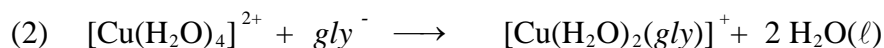
6. Tulis persamaan reaksi, formula kompleks yang terjadi dan beri namanya pada:
- reaksi substitusi dua ligan ion kompleks  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  oleh ligan  $\text{Cl}^-$
  - reaksi mono-substitusi berturutan  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  oleh  $\text{NO}_2^-$ , kemudian hasilnya disubstitusi dengan  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - reaksi mono-substitusi berturutan  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  oleh  $\text{H}_2\text{O}$ , kemudian hasilnya disubstitusi dengan  $\text{NO}_2^-$ .

Jelaskan dengan singkat mengapa diperoleh hasil sebagaimana Anda tuliskan bagi masing-masing reaksi tersebut.

7. Berikut adalah data termodinamika untuk dua macam reaksi senyawa kompleks:



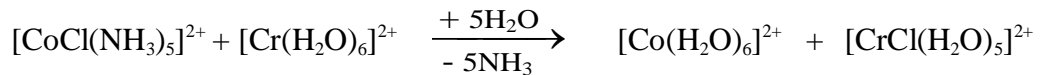
$$\text{pada } 25^\circ\text{C: } \Delta H^0 = -46,4 \text{ kJ; } \Delta G^0 = -42,84 \text{ kJ; } \Delta S^0 = -11,7 \text{ J K}^{-1}$$



$$\text{pada } 25^\circ\text{C: } \Delta H^0 = -25,1 \text{ kJ; } \Delta G^0 = -49,0 \text{ kJ; } \Delta S^0 = 79 \text{ J K}^{-1}$$

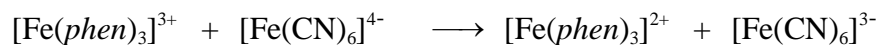
Pada masing-masing reaksi tersebut, dua ikatan Cu-OH<sub>2</sub> dipecah; pada reaksi (1) dua ikatan Cu-NH<sub>3</sub> terbentuk, dan pada reaksi (2) ikatan Cu-NH<sub>2</sub> dan Cu-O terbentuk secara serentak sebagai Cu-gly.

- a. Berdasarkan harga-harga  $\Delta H^0$  pasangan ikatan mana yang lebih kuat?; dalam setiap reaksi, dua ligan  $\text{H}_2\text{O}$  diganti oleh dua ligan  $\text{NH}_3$  pada reaksi (1) dan oleh satu ligan *gly* pada reaksi (2).
- b. Mengapa entropi naik pada reaksi (2)?
- c. Berdasarkan harga-harga  $\Delta G^0$ , ion kompleks (hasil) mana yang lebih stabil?
8. Berikut adalah persamaan redoks tipe *dalam-bola*:



Reaksi redoks ini diduga melalui mekanisme dengan pembentukan kompleks aktivasi berjembatan  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\mu\text{-Cl})\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$ . Dengan penjelasan sebagaimana dalam buku teks sub-bab 4.4.4 (hal. 215 - 218) tuliskan kemungkinan 3 tahapan mekanisme reaksinya, dan tunjukkan tahap mana sebagai penentunya.

9. Apakah persamaan reaksi berikut ini juga termasuk reaksi redoks? Jika ya tipe redoks yang mana? Beri penjelasan singkat!



10. Hitunglah apakah sulfida-sulfida metal berikut (MS) akan mengendap dari larutan yang berisi  $0,5\text{M EDTA}^{4-}$ ,  $0,001\text{M S}^{2-}$ , dan  $0,01\text{M M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{dan Cd}$ ). Diketahui tetapan-tetapan yang relevan sebagai berikut:

Kation $\text{M}^{2+}$	$K [\text{M}(\text{EDTA})]^{2-}$	$K_{sp} [\text{MS}]$
$\text{Pb}^{2+}$	$2 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{-26}$
$\text{Ni}^{2+}$	$3,6 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{-22}$
$\text{Co}^{2+}$	$1,6 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{-22}$
$\text{Zn}^{2+}$	$3,9 \times 10^{16}$	$6 \times 10^{-27}$
$\text{Cd}^{2+}$	$2,6 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{-20}$



# 5

## **KIMIA UNSUR GOLONGAN 3 LANTANOIDA DAN AKTINOIDA**

### **Tujuan Pembelajaran Umum**

Mahasiswa mampu mendeskripsikan struktur formula superkonduktor, konfigurasi elektronik yang khas bagi seri lantanoida ( $4f$ ) dan aktinoida ( $5f$ ), karakteristik tingkat oksidasi yang stabil, sifat magnetik, kontraksi lantanoida, perbedaan orbital  $4f$  dengan orbital  $5f$ .

### **Tujuan Pembelajaran Khusus**

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa mampu

1. menuliskan konfigurasi elektronik yang khas bagi seri lantanoida dan aktinoida
2. mengidentifikasi (3) ciri-ciri struktur superkonduktor
3. menjelaskan stabilitas tingkat oksidasi dan variasinya, dengan peran orbital  $4f$  dan  $5f$  pada deret lantanoida dan aktinoida
4. menjelaskan kontraksi lantanoida dan aktinoida
5. menjelaskan kemiripan lantanoida khususnya Eu dan Yb dengan golongan alkali tanah
6. menjelaskan sifat magnetik seri lantanoida
7. menjelaskan kontroversi keanggotaan awal dan akhir deret lantanoida dan aktinoida

## 5.1 Pendahuluan

Istilah "lantanida" atau "lantanon" atau "lantanoida" ( $\sim 4f$ ) yang sering juga disebut "logam tanah jarang", dan "aktinida" atau "aktinon" atau "aktinoida" ( $\sim 5f$ ) telah dikenalkan oleh para ahli kimia. Istilah "logam tanah jarang" memang sudah tidak tepat lagi karena diketahui beberapa unsurnya terdapat dalam jumlah yang cukup besar; tambahan pula, istilah ini juga sering untuk menunjuk unsur Sc, Y, dan La. Akhiran *-ida* telah dipilih untuk menunjuk pada anion (misalnya ion-ion halida, dan oksida), istilah lantanon dan aktinon pernah disarankan oleh IUPAC. Namun, oleh karena akhiran *-on* dipilih untuk menunjuk pada nonmetal (seperti kelompok gas mulia) dan kedua kelompok unsur yang sedang dibahas ini ternyata semua bersifat metalik, maka sekarang ini direkomendasikan pemakaian akhiran *-oida*. Oleh karena itu, istilah yang terakhir inilah yang dipilih untuk digunakan.

Unsur-unsur kelompok "lantanoida" (selanjutnya disingkat *Ltn* untuk menunjuk ke 14 unsur anggota) dan "aktinoida" (selanjutnya disingkat *Actn* untuk menunjuk ke 14 unsur anggota) sangat jarang dibicarakan dalam matakuliah kimia, namun sesungguhnya sifat-sifatnya sangat menarik, unik mempunyai kemiripan yang sangat dekat satu sama lain baik dalam keadaan unsurnya maupun dalam senyawanya. Penemuan unsur-unsur kedua kelompok ini sungguh mempunyai efek yang cukup besar pada pengetahuan kimiawi. Penemuan unsur-unsur dengan massa atom dalam rentang  $140 - 175 \text{ g mol}^{-1}$  merupakan hal yang menarik perhatian cukup besar pada awal abad kedua puluh karena tabel periodik model Mendeleev aslinya tidak dapat mengakomodasi unsur-unsur tersebut. Solusi akhir adalah menempatkan kelompok unsur-unsur ini dalam dua baris di bawah badan tabel periodik yang diusulkan pertama kali oleh Glenn Seaborg (1944). Akhirnya menjadi lebih jelas dengan model penyusunan konfigurasi elektronik menurut aufbau bahwa (kedua) kelompok unsur-unsur tersebut menunjuk pada unsur-unsur dengan pengisian elektron akhir pada orbital  $4f$  dan  $5f$ .

**Unsur-unsur Ltn sesungguhnya memang tidak "jarang",  
misalnya saja kelimpahan serium (Ce) adalah sebesar lima kali  
kelimpahan timbal (Pb) atau setengahnya kelimpahan klorin (Cl).**

Lebih dari 100 macam mineral diketahui mengandung Ltn, tetapi

hanya dua yang penting dalam perdagangan yaitu *monasit* **5**

## **KIMIA UNSUR GOLONGAN 3**

### **LANTANOIDA DAN AKTINOIDA**

#### **Tujuan Pembelajaran Umum**

Mahasiswa mampu mendeskripsikan struktur formula superkonduktor, konfigurasi elektronik yang khas bagi seri lantanoida ( $4f$ ) dan aktinoida ( $5f$ ), karakteristik tingkat oksidasi yang stabil, sifat magnetik, kontraksi lantanoida, perbedaan orbital  $4f$  dengan orbital  $5f$ .

#### **Tujuan Pembelajaran Khusus**

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa mampu

1. menuliskan konfigurasi elektronik yang khas bagi seri lantanoida dan aktinoida
2. mengidentifikasi (3) ciri-ciri struktur superkonduktor
3. menjelaskan stabilitas tingkat oksidasi dan variasinya, dengan peran orbital  $4f$  dan  $5f$  pada deret lantanoida dan aktinoida
4. menjelaskan kontraksi lantanoida dan aktinoida
5. menjelaskan kemiripan lantanoida khususnya Eu dan Yb dengan golongan alkali tanah
6. menjelaskan sifat magnetik seri lantanoida
7. menjelaskan kontroversi keanggotaan awal dan akhir deret lantanoida dan aktinoida

## 5.1 Pendahuluan

Istilah "lantanida" atau "lantanon" atau "lantanoida" ( $\sim 4f$ ) yang sering juga disebut "logam tanah jarang", dan "aktinida" atau "aktinon" atau "aktinoida" ( $\sim 5f$ ) telah dikenalkan oleh para ahli kimia. Istilah "logam tanah jarang" memang sudah tidak tepat lagi karena diketahui beberapa unsurnya terdapat dalam jumlah yang cukup besar; tambahan pula, istilah ini juga sering untuk menunjuk unsur Sc, Y, dan La. Akhiran *-ida* telah dipilih untuk menunjuk pada anion (misalnya ion-ion halida, dan oksida), istilah lantanon dan aktinon pernah disarankan oleh IUPAC. Namun, oleh karena akhiran *-on* dipilih untuk menunjuk pada nonmetal (seperti kelompok gas mulia) dan kedua kelompok unsur yang sedang dibahas ini ternyata semua bersifat metalik, maka sekarang ini direkomendasikan pemakaian akhiran *-oida*. Oleh karena itu, istilah yang terakhir inilah yang dipilih untuk digunakan.

Unsur-unsur kelompok "lantanoida" (selanjutnya disingkat *Ltn* untuk menunjuk ke 14 unsur anggota) dan "aktinoida" (selanjutnya disingkat *Actn* untuk menunjuk ke 14 unsur anggota) sangat jarang dibicarakan dalam matakuliah kimia, namun sesungguhnya sifat-sifatnya sangat menarik, unik mempunyai kemiripan yang sangat dekat satu sama lain baik dalam keadaan unsurnya maupun dalam senyawanya. Penemuan unsur-unsur kedua kelompok ini sungguh mempunyai efek yang cukup besar pada pengetahuan kimiawi. Penemuan unsur-unsur dengan massa atom dalam rentang  $140 - 175 \text{ g mol}^{-1}$  merupakan hal yang menarik perhatian cukup besar pada awal abad kedua puluh karena tabel periodik model Mendeleev aslinya tidak dapat mengakomodasi unsur-unsur tersebut. Solusi akhir adalah menempatkan kelompok unsur-unsur ini dalam dua baris di bawah badan tabel periodik yang diusulkan pertama kali oleh Glenn Seaborg (1944). Akhirnya menjadi lebih jelas dengan model penyusunan konfigurasi elektronik menurut aufbau bahwa (kedua) kelompok unsur-unsur tersebut menunjuk pada unsur-unsur dengan pengisian elektron akhir pada orbital  $4f$  dan  $5f$ .

.....  
.....  
.....

## Rangkuman

Unsur-unsur transisi dalam, lantanoida ( $4f$ ) dan aktinoida ( $5f$ ), mempunyai karakteristik konfigurasi elektronik .....  $(n-2)f^{x-1} (n-1)d^1 ns^2$  dan .....  $(n-2)f^x ns^2$ . Unsur-unsur golongan 3, Sc, Y, dan La, sering dibicarakan bersama-sama dengan kelompok transisi dalam oleh karena kemiripannya ketimbang dengan transisi  $d$ . Lantanoida stabil hanya dengan tingkat oksidasi +3, kecuali Eu dan Yb yang juga stabil dengan +2. Sifat lantanoida ada kemiripan dengan logam alkali tanah. Tingkat oksidasi paling stabil bagi aktinoida juga +3, namun pada awal hingga pertengahan deret dijumpai variasi tingkat oksidasi hingga +7. Hal ini berkaitan dengan peran orbital  $5f$  yang lebih besar ketimbang  $4f$  dalam ikatan. Keluarga lantanoida dan aktinoida trivalen menunjukkan kontraksi ukuran yang signifikan. Perbedaan dua pandangan dalam hal keanggotaan seri lantanoida dan aktinoida menimbulkan kontroversi dengan konsekuensi struktur tabel periodik bentuk sangat panjang yang berbeda. Sifat magnetik senyawa lantanoida dan aktinoida mengikuti rumusan momen magnetik  $J, \mu_j$ , berbeda dari logam transisi  $d$ . Lantanoida dan aktinoida membentuk senyawa kompleks umumnya dengan bilangan koordinasi tinggi, lebih besar dari 6 khususnya dengan ligan-ligan berukuran kecil. Hal ini berkaitan dengan besarnya ukuran atom pusat. Lemahnya peran orbital  $f$  mengakibatkan geometri senyawa kompleks bersifat fleksibel, mudah berganti bangun.

## 5.12 Soal-Soal Latihan

1. Beri alasan mengapa unsur-unsur  $_{21}\text{Sc}$  dan  $_{39}\text{Y}$  (golongan 3) sering dibicarakan bersama dengan keluarga lantanoida-aktinoida, ketimbang dalam kelompok logam transisi *d*?
2. Tulis karakteristik konfigurasi elektronik lantanoida dan aktinoida
3. Apa yang dimaksud dengan kontraksi lantanoida? Jelaskan!
4. Jelaskan persamaan dan perbedaan keluarga lantanoida dengan aktinoida
5. Jelaskan variasi dan kestabilan tingkat oksidasi kedua keluarga lantanoida dan aktinoida
6. Bandingkan sifat khusus lantanoida dengan logam alkali / alkali tanah, dan reaksinya dengan air; jelaskan!
7. Jelaskan perbedaan orbital *4f* dengan orbital *5f* dan berkaitan dengan perannya dalam ikatan atau tingkat oksidasi.
8. Jelaskan peran orbital *f* dalam pembentukan senyawa koordinasi, bagaimana kekuatan interaksinya dengan ligan, konsekuensinya terhadap bangun geometri maupun bilangan koordinasi senyawa kompleks yang bersangkutan ?
9. Bahas kontroversi keanggotaan seri lantanoida dan aktinoida, dan konsekuensinya pada struktur Tabel Periodik Unsur model sangat panjang.
10. Bagaimana sifat magnetik lantanoida, termasuk tipe paramagnetik yang mana, dan bandingkan dengan sifat magnetik kelompok unsur-unsur transisi *d*.

## DAFTAR PUSTAKA

- Banwell, C. N, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill Book Company, London, 1972
- Basolo, F., and Johnson, R. C., "Coordination Chemistry", W. A. Benjamin, INC., New York, 1964
- Basolo, F., and Pearson, R. G., "Mechanisms of Inorganic Reactions", Second Edition., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- Chang, R., "Chemistry", McGraw-Hill, Inc., New York, 1991.

- Companion, A. L., "Chemical Bonding", McGraw-Hill, Inc., USA, 1964.
- Cotton, F. A., "Chemical Applications of Group Theory", Second Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.
- Cotton, F. A., and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1972.
- Cotton, F. A., and Wilkinson, G., "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 1976.
- Day, Jr., M. C., and Selbin, J., "Theoretical Inorganic Chemistry", Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1969.
- Douglas, B. E., and McDaniel, D. H., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", Blaisdell Publishing Company, London, 1965.
- Durrant, P. J., and Durrant, B., "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", William Clowes and Sons, Limited, London, 1962.
- Earnshaw, A., "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, London, 1968.
- Figgis, B. N., "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc., New York, 1966.
- Golding, R. M., "Applied Wave Mechanics", D. van Nostrand Company LTD, London, 1969.
- Greenwood, N. N., and Earnshaw, A., "Chemistry of Elements", Pergamon Press, Oxford, 1986.
- Harvey, K. B., and Porter, G. B., "Introduction to Physical Inorganic Chemistry", Addison Wesley Publishing Company, INC., London, 1963.
- Holtzclaw-Jr., H. F., Robinson, W. R., and Nebergall, W. H., "General Chemistry", D. C. Heath and Company, 1984.
- Huheey, J. E., "Inorganic Chemistry : principles of structure and reactivity" Third Edition, Harper International SI Edition, Cambridge, 1983.
- Hyde, K. E., "Methods for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols from Electronic Configurations, *Journal of Chemical Education*, 1975, Vol.52, No.2, p.87
- International Union of Pure and Applied Chemistry, "Nomenclature of Inorganic

- Chemistry IUPAC Recommendations 2005", RSC Publishing, Norfolk, UK.
- Kaufman, E. D. "Advanced Concepts in Physical Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966.
- Larsen, E. M., "Transitional Elements", W. A. Benjamin, INC., New York, 19645.
- Lever, A. B. P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.
- Martin, D. F., and Martin, B. B., "Coordination Compounds", McGraw-Hill Book Company, New York, 1964.
- Moeller, T., Bailar, Jr., J. C., Kleinberg, J., Guss, C. O., Castellion, M. E., and Metz, C., "Chemistry with Inorganic Qualitative Analysis", Harcourt Brace Jovanovich Publisher, 1989.
- Nicholls, D., "Complexes and First-Row Transition Elements", The Macmillan Press LTD., London, 1974.
- Orgel, L. E., "An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Ligand Field Theory", Second Edition, Methuen & Co. Ltd., 1971
- Petrucci, R.H., and Wismer, R.K., "General Chemistry with Qualitative Analysis", Macmillan Publishing Company, New York, 1987.
- Pudjaatmaka, A. H., dan Qodratilah, M. T., "Glosarium Kimia", Pusat Pembinaan dan Pengembangan Bahasa, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan, 1993.
- Rayner-Canham, G., "Descriptive Inorganic Chemistry", W. H. Freeman and Company, INC., New York, 1996
- Royer, D. J., "Bonding Theory", McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
- Selwood, P. W., "Magnetochemistry", Interscience Publishers, INC., New York, 1956.
- Shriver, D. F., Atkins, P. W., and Langford, C. H., "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 1990.
- Sugiyarto, K. H., Craig, D.C., Rae, D., and Goodwin, H. A., "Structural, Magnetic and Mössbauer Spectral Studies of Salts of Bis(2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine)iron(II) - a Spin Crossover System", *Aust. J. Chem.*, 1994, 47, 869.