

Kimia Anorganik

Taro saito



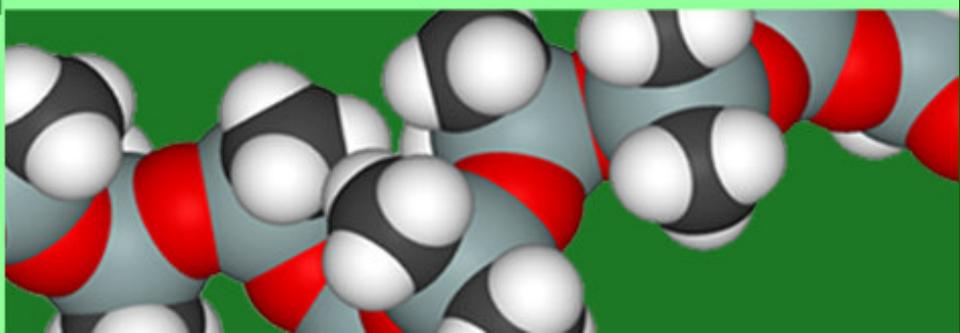
Di Distribusikan Oleh
Portal Pendidikan Gratis Indonesia

Open Knowledge and Education
<http://oke.or.id>

Versi Bahasa Indonesia Diterjemahkan Oleh
Prof. Dr. Ismunandar

Reproduced by permission of Iwanami Shoten, Publishers,
© 1996 by Taro Saito

© 2008
Cover di desain oleh
Oke team





BUKU TEKS KIMIA ANORGANIK ONLINE

Taro Saito,
diterjemahkan dari versi Bahasa Inggrisnya
oleh Ismunandar

MUKI KAGAKU by Taro Saito
© 1996 by Taro Saito
Reproduced by permission of Iwanami Shoten, Publishers, Tokyo

Sesuai dengan kesepakatan dengan Iwanami Shoten, buku online ini, hanya diperbolehkan digunakan dalam bentuk file elektronik, digunakan hanya untuk tujuan pendidikan, untuk guru, siswa, dosen, dan mahasiswa sarjana dan pascasarjana. Tidak boleh didistribusikan dalam bentuk tercetak.

Kimia Anorganik

BUKU TEKS ONLINE

Kimia Anorganik

© Iwanami Publishing Company

Pengantar Penerjemah

Untuk mengatasi keterbatasan akses pada buku teks dan masalah bahasa, maka saya berinisiatif menrjemahkan buku elektronik ini, yang dapat diakses gratis. Buku versi internet ini adalah sebagai buku gratis untuk mahasiswa yang memiliki akses terbatas pada buku cetak dan menghadapi masalah bahasa dalam membaca bku bahasa asing. Saya berharap pembaca dapat mengambil manfaat dari buku ini. Saya menyampaikan terimakasih kepada Professor Ito atas bantuanya merealisasikan proyek ini dan kepada Iwanami Publishing Company yang mengizinkan publikasi edisi internet tanpa mengklaim royalty. Terimakasih kepada Dr. Bambang Prijamboedi yang telah membaca dan memberikan beberapa koreksi akhir.

Ismunandar

Prakata

Pengarang telah berusaha memaparkan konsep dan fakta minimal yang penting untuk memahami kimia anorganik modern. Semua unsure kecuali yang super berat telah ditemukan dan kerangka teoritis ikatan, struktur dan reaksi telah dibangun. Tujuan utama kimia anorganik di masa datang adalah sintesis senyawa-senyawa dengan modus ikatan dan struktur yang unik, dan penemuan reaksi-reaksi baru serta sifat-sifat senyawa baru tersebut.

Saat ini lebih dari sepuluh juta senyawa organik telah dikenal dan jumlah senyawa anorganik yang dapat disintesis dari kombinasi unsure yang ada tak hingga banyaknya. Baru-baru ini, senyawa yang menjadi “selebri” seperti senyawa tembaga oksida dengan sifat superkonduktivitasnya dan alotrop karbon baru C_{60} telah ditemukan dan menjadi rahasia umum bahwa riset di bidang ini sangat aktif.

Dengan penemuan senyawa baru, hukum empiris baru diusulkan dan teori baru yang menjelaskan ikatan, struktur, reaksi dan sifat-sifat fisik ditemukan. Namun, pengetahuan kimia klasik penting sebelum orang dapat mempelajari kimia yang baru. Mempelajari metoda sintesis, struktur, ikatan, dan reaksi utama senyawa-senyawa dasar adalah prasyarat bagi siswa.

Buku ini memaparkan senyawa-senyawa penting secara sistematis sepanjang tabel periodik, dan pembaca diharapkan mempelajari senyawa-senyawa khas baik yang dalam wujud molekuler maupun padatan. Teori yang menjelaskan sifat-sifat ini didapat di kimia fisika dan konsep dasar untuk mempelajari kimia anorganik diberikan di tiga bab pertama.

Kimia anorganik sangat penting bukan hanya sebagai sains dasar tetapi juga sebagai salah satu dasar dari berbagai teknologi modern. Zat sederhana dan senyawa anorganik padat digunakan di berbagai industri informasi, komunikasi, otomotif, penerbangan serta berbagai industri tradisional. Senyawa anorganik juga menjadi bagian yang tak terpisahkan dalam sintesis organik dengan senyawa kompleks, katalis homogen, fungsi bioanorganik, dsb. Salah satu faktor perkembangan kimia anorganik yang pesat adalah perkembangan penentuan struktur dengan teknik sinar-X dan

alata analitis yang lain. Kini menjadi mungkin untuk menjelaskan struktur-fungsi sampai karena akumulasi data structural senyawa anorganik telah cukup banyak. Bukan berlebihan kiranya bila disebut revolusi kimia anorganik sedang berlangsung. Kita tunggu perkembangan lebih lanjut kimia anorganik selanjutnya.

Buku ini merupakan terjemahan dari versi Inggris (yang merupakan terjemahan dari versi bahasa Jepang) yang merupakan seri buku untuk mahasiswa tahun pertama dan kedua. Seri ini diterima baik di Jepang sejak publikasi pertamanya di tahun 1996 sebagai pendekatan kimia modern yang unik, kimia kini semakin dipandang sukar untuk dipelajari dalam waktu yang singkat selama studi di universitas. Buku versi internet ini dimaksudkan sebagai buku gratis untuk mahasiswa yang memiliki akses terbatas pada buku cetak dan saya berharap pembaca dapat mengambil manfaat dari buku ini. Pengarang menyampaikan terimakasih kepada Professor Yoshito Takeuchi atas usahanya merealisasikan proyek ini dan kepada Iwanami Publishing Company yang mengizinkan publikasi edisi internet tanpa mengklaim royalty.

10 Mei, 2004
Kanagawa University
Taro Saito

Table of Contents

1	<i>Unsur dan Periodisitas</i>	1
1.1	Asal-usul dan distribusi unsur	1
1.2	Penemuan unsur	1
1.3	Struktur elektron unsur	2
1.4	Klasifikasi unsur dalam blok sistem periodik	6
1.5	Keadaan terikat unsur	7
a	Unsur.....	7
b	Senyawa molekular	8
c	Senyawa padat	8
d	Unsur super-berat.....	10
2	<i>Ikatan dan Struktur</i>	11
2.1	Klasifikasi ikatan	11
2.2	Faktor geometri yang menentukan ikatan dan struktur	12
a	Jari-jari atomik dan ion	14
b	Entalpi kisi	15
c	Tetapan Madelung.....	16
d	Struktur kristal logam.....	18
e	Kristal Ionik	21
f	Aturan jari-jari.....	25
g	Variasi ungkapan struktur padatan.....	26
2.3	Faktor elektronik yang menentukan ikatan dan struktur	28
a	Muatan inti efektif.....	28
b	Energi ionisasi.....	28
c	Afinitas elektron.....	29
d	Ke-elektronegativan	30
e	Orbital molekul	33
3	<i>Reaksi Anorganik</i>	42
3.1	Termodinamika	42
3.2	Elektrokimia	43
3.3	Oksidasi reduksi	46

a	Bilangan oksidasi	46
b	Reaksi redoks	46
c	Diagram Latimer	47
3.4	Asam basa	48
a	Asam basa Arrhenius	49
b	Asam basa Bronsted Lowry	49
4	<i>Kimia Unsur Non-Logam</i>	55
4.1	Hidrogen dan hidrida	55
a	Hidrogen	55
b	Hidrida	56
4.2	Unsur golongan utama periode 2 dan 3 dan senyawanya	59
a	Boron	59
b	Karbon	63
c	Silikon	65
d	Nitrogen	66
e	Fosfor	66
4.3	Oksigen dan oksida	69
a	Oksigen	69
b	Oksida hidrogen	70
c	Silikon oksida.....	71
d	Oksida nitrogen.....	74
e	Oksida Fosfor.....	78
f	Belerang oksida.....	79
g	Oksida Logam.....	80
h	Oksida unsur golongan 14.....	87
i	Asam isopoli, asam heteropoli, dan garam-garamnya.....	88
4.4	Khalkogen dan khalkogenida.....	90
a	Unsu khalkogen.....	90
b	Kation dan anion poliatom khalkogen	91
c	Sulfida logam	92
4.5	Halogen dan halida	93
a	Produksi halogen.....	94
b	Senyawa oksigen.....	96
c	Halida non logam.....	96
d	Halida logam.....	98
4.6	Gas mulia dan senyawanya	103
a	Gas mulia	103
b	Senyawa gas mulia.....	104
5	<i>Kimia Logam Golongan Utama</i>	107
5.1	Logam golongan 1	107
5.2	Logam golongan 2	109
5.3	Logam golongan 12	111
5.4	Logam golongan 13	112
5.5	Logam golongan 14	115

6	<i>Kimia Logam Transisi</i>	116
6.1	Struktur kompleks logam	116
a	Atom pusat	116
b	Ligan	117
c	Bilangan koordinasi dan struktur	118
6.2	Struktur elektronik kompleks	123
a	Teori medan ligan	123
b	Kemagnetan	136
6.3	Kimia organologam logam blok d	138
a	Senyawa karbonil logam	139
b	Kompleks hidrokarbon.....	142
c	Kompleks Fosfin	148
d	Kompleks molekul kecil	149
e	Ikatan logam-logam	152
6.4	Reaksi kompleks	159
a	Reaksi substitusi ligan.....	160
b	Reaksi redoks	163
7	<i>Lantanoid dan aktinoid</i>	166
7.1	Lantanoid	166
7.2	Aktinoid	167
8	<i>Reaksi dan Sifat-sifat Fisik</i>	171
8.1	Reaksi katalisis	171
a	Katalis homogen	171
b	Katalis padat.....	174
8.2	Bioanorganik	175
a	Oksidasi.....	176
b	Fiksasi nitrogen	177
c	Fotosintesis	178
8.3	Sifat-sifat fisik	179
a	Sifat elektrik.....	179
b	Kemagnetan	183
c	Sifat optis	183
	Solusi.....	185

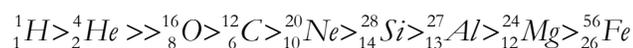
1 Unsur dan Periodisitas

Unsur-unsur didapatkan dalam berbagai wujud dan dapat berupa atom, ion, serta senyawa. Suatu unsur dapat memiliki beberapa isotop dengan nomor atom yang sama. Bila unsur-unsur dikelompokkan atas dasar kemiripan sifat, baik sifat atom maupun senyawanya, dihasilkanlah sistem periodik. Kimia telah mencapai perkembangan yang sangat cepat dalam usaha memahami sifat semua unsur. Sistem periodik unsur telah memainkan peran yang sangat penting dalam penemuan zat baru, serta klasifikasi dan pengaturan hasil akumulasi pengetahuan kimia. Sistem periodik merupakan tabel terpenting dalam kimia dan memegang peran kunci dalam perkembangan sains material. Berdasarkan jenis penyusunan atomiknya senyawa anorganik diklasifikasikan atas senyawa molekular dan padatan.

1.1 Asal-usul dan distribusi unsur

Semua zat di alam ini tersusun atas unsur-unsur. Menurut teori yang saat ini diterima, hidrogen dan helium dihasilkan pertama sekali sesaat setelah *Big Bang*, kira-kira 15 juta tahun lalu. Selanjutnya, unsur-unsur dengan nomor atom lebih kecil dari 26 (sebelum besi dalam sistem periodik) dibentuk oleh fusi inti dalam bintang-bintang muda, unsur-unsur yang lebih berat dihasilkan oleh reaksi inti yang rumit yang menyertai pembentukan dan peluruhan bintang.

Di alam semesta, kelimpahan hidrogen dan helium sangat besar, hidrogen (77 % massa) dan helium (21 % massa) dan semua unsur lain hanya sekitar 2%. Urutan unsur-unsur berdasarkan kelimpahannya adalah sebagai berikut:



Subskrip menunjukkan **nomor atom**, sedang superskripnya menunjukkan **nomor massanya**.

1.2 Penemuan unsur

Keyakinan yang sudah lama ada, yakni bahwa semua zat terdiri atas atom, dilihat dari rentang waktu sejarah baru saja dibuktikan; walaupun unsur-unsur, seperti karbon, belerang, besi, tembaga, perak, emas, raksa, timbal, dan timah, telah lama dianggap berperilaku mirip atom. Tepatnya apa yang menyusun unsur telah dikenali dengan tumbuhnya kimia modern sejak masa alkemi, dan sekitar 25 unsur telah dikenal di abad ke-18. Sekitar 60 unsur telah dikenali di pertengahan abad ke-19, dan periodisitasnya telah diamati pula.

Unsur teknesium ($Z = 43$), yang “hilang” dari sistem periodik disintesis dengan reaksi inti Mo tahun 1937, dan unsur terakhir yang tidak ditemukan prometium ($Z = 61$) didapatkan dalam produk fisi uranium di tahun 1947. Neptunium ($Z = 93$), unsur dengan nomor atom lebih besar dari uranium ($Z = 92$), disintesis pertama sekali tahun 1940. Kini ada 103 unsur yang telah diberi nama. Walaupun keberadaan unsur dengan $Z = 104 - 111$ telah dikonfirmasi, unsur-unsur ini tidak signifikan dalam kimia anorganik, karena sampai saat ini unsur-unsur ini baru diproduksi dalam jumlah yang sangat kecil.

Semua unsur trans-uranium bersifat radioaktif, dan beberapa unsur dengan nomor atom lebih kecil dari $Z = 92$, yakni teknesium, prometium, dan unsur-unsur setelah polonium juga bersifat radioaktif. Waktu paruh (lihat bagian 7.2) polonium, astatin, radon, aktinium, dan protoaktinium sangat pendek. Sejumlah teknesium ^{99}Tc yang cukup telah didapatkan dari produk fisi. Karena unsur ini radioaktif, penanganan ^{99}Tc cukup sukar, sama seperti isotop radioaktif lain, dan akibatnya kimia unsur ini kurang berkembang dibandingkan kimia mangan dan renium yang segolongan.

Unsur ekuivalen dengan alfabet dalam bahasa, semua zat terbuat dari kombinasi unsur, persis dengan semua kalimat yang mungkin hanya tersusun dari 26 huruf dalam alfabet.

1.3 Struktur elektron unsur

Fungsi gelombang elektron dalam atom disebut orbital atom. Orbital atom diungkapkan dengan menggunakan tiga bilangan kuantum; bilangan kuantum utama, n ; bilangan kuantum azimut, l ; dan bilangan kuantum magnetik, m_l . Untuk setiap bilangan kuantum utama n , terdapat n bilangan kuantum azimut dari nilai 0 sampai $n-1$, dan masing-masing berkaitan dengan orbital berikut:

$$l: 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$s, p, d, f, g, \dots$$

Suatu orbital atom diungkapkan dengan kombinasi n dan l . Misalnya, $n = 3$ dan $l = 2$ untuk orbital $3d$. Terdapat $2l+1$ nilai m_l untuk setiap nilai l , yakni $l, l-1, l-2, \dots, -l$. Akibatnya terdapat satu orbital s , tiga orbital p , lima orbital d dan tujuh orbital f . Tiga bilangan kuantum yang telah disebutkan tadi digunakan untuk mengungkapkan distribusi elektron dalam atom yang setipe dengan hidrogen, dan bilangan kuantum lain m_s ($1/2, -1/2$) yang mendeskripsikan arah spin elektron diperlukan untuk secara lengkap mendeskripsikan keadaan elektron. Jadi keadaan

elektron didefinisikan dengan empat bilangan kuantum (n, l, m_l, m_s). Fungsi gelombang ψ yang menentukan bentuk orbital dapat diungkapkan sebagai hasil kali fungsi gelombang radial R dan fungsi gelombang angular Y :

$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$$

R merupakan fungsi jarak dari inti, Y mengungkapkan komponen sudut orbital. Bentuk orbital ditunjukkan di Gambar 1.1. Karena kebolehjadian keberadaan elektron sebanding dengan kuadrat fungsi gelombang, peta kerapatan elektron mirip dengan fungsi gelombangnya. Syarat berikut harus dipenuhi bila setiap orbital diisi elektron.

Syarat pengisian elektron

Prinsip Pauli: Jumlah jumlah elektron yang diizinkan menempati suatu orbital maksimal adalah dua, untuk kasus dua elektron mengisi satu orbital, spinnya harus anti-paralel (berbeda arah).

Aturan Hund: bila terdapat orbital-orbital yang berenergi sama, elektron-elektron mengisi orbital-orbital berbeda tersebut dengan satu elektron terlebih dahulu dan dengan spin yang paralel.

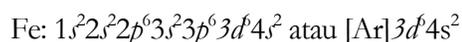
Urutan energi orbital atom netral adalah:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \dots$$

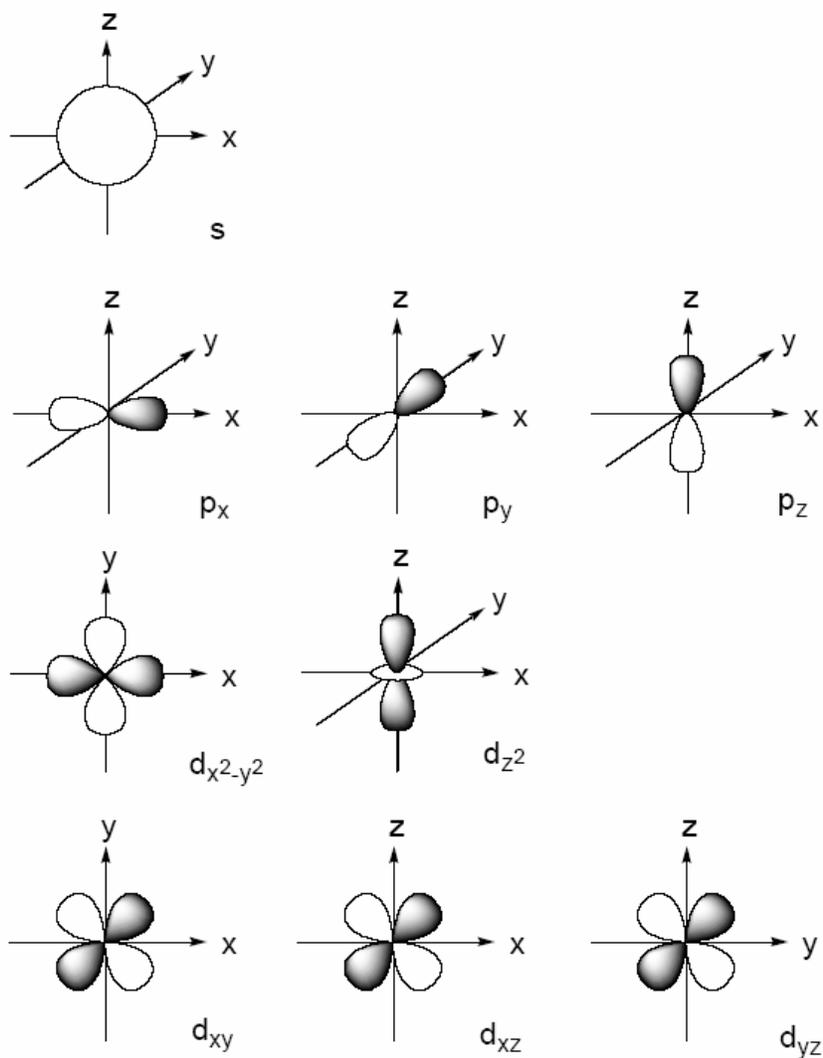
dan konfigurasi elektron ditentukan dengan pengisian orbital sesuai dengan prinsip Pauli dan aturan Hund. Suatu orbital s dengan satu m_l dapat ditempati dua elektron, p dengan tiga m_l dapat ditempati enam elektron, d dengan lima m_l dapat ditempati sepuluh elektron.

Latihan 1.1 Tentukan konfigurasi elektron C, Fe, dan Au.

[Jawab] Elektron-elektron sejumlah sama dengan nomor atomnya disusun menurut kenaikan energi orbital. Karena elektron di sebelah dalam elektron valensi mempunyai konfigurasi elektron sama dengan konfigurasi elektron gas mulia; konfigurasinya dapat dinyatakan dengan menuliskan simbol gas mulianya dalam tanda kurung.



Au: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$ or $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$



Gambar 1.1 Bentuk orbital s , p dan d .

Tabel 1.1 Sistem periodik unsur, angka di bagian atas tiap kotak menunjukkan massa atom relatif.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1.008 ₁ H								
2	6.941 ₃ Li	9.012 ₄ Be							
3	22.99 ₁₁ Na	24.31 ₁₂ Mg							
4	39.10 ₁₉ K	40.08 ₂₀ Ca	44.96 ₂₁ Sc	47.87 ₂₂ Ti	50.94 ₂₃ V	52.00 ₂₄ Cr	54.94 ₂₅ Mn	55.85 ₂₆ Fe	58.93 ₂₇ Co
5	85.47 ₃₇ Rb	87.62 ₃₈ Sr	88.91 ₃₉ Y	91.22 ₄₀ Zr	92.91 ₄₁ Nb	95.94 ₄₂ Mo	(99) ₄₃ Tc	101.1 ₄₄ Ru	102.9 ₄₅ Rh
6	132.9 ₅₅ Cs	137.3 ₅₆ Ba	Lantanida	178.5 ₇₂	180.9 ₇₃	183.8 ₇₄	186.2 ₇₅	190.2 ₇₆	192. ₇₇
7	(223) ₈₇ Fr	(226) ₈₈ Ra	Akti- nida						
Lantanida			138.9 ₅₇ La	140.1 ₅₈ Ce	140.9 ₅₉ Pr	144.2 ₆₀ Nd	(145) ₆₁ Pm	150.4 ₆₂ Sm	152.0 ₆₃ Eu
Aktinida			(227) ₈₉ Ac	232.0 ₉₀ Th	231.0 ₉₁ Pa	238.0 ₉₂ U	(237) ₉₃ Np	(239) ₉₄ Pu	(243) ₉₅ Am

10	11	12	13	14	15	16	17	18
								4.003 ₂ He
			10.81 ₅ B	12.01 ₆ C	14.01 ₇ N	16.00 ₈ O	19.00 ₉ F	20.18 ₁₀ Ne
			26.98 ₁₃ Al	28.09 ₁₄ Si	30.97 ₁₅ P	32.07 ₁₆ S	35.45 ₁₇ Cl	39.95 ₁₈ Ar
58.69 ₂₈ Ni	63.55 ₂₉ Cu	65.39 ₃₀ Zn	69.72 ₃₁ Ga	72.61 ₃₂ Ge	74.92 ₃₃ As	78.96 ₃₄ Se	79.90 ₃₅ Br	83.80 ₃₆ Kr
106.4 ₄₆ Pd	107.9 ₄₇ Ag	112.4 ₄₈ Cd	114.8 ₄₉ In	118.7 ₅₀ Sn	121.8 ₅₁ Sb	127.6 ₅₂ Te	126.9 ₅₃ I	131.3 ₅₄ Xe
195.1 ₇₈ Pt	197.0 ₇₉ Au	200.6 ₈₀ Hg	204.4 ₈₁ Tl	207.2 ₈₂ Pb	209.0 ₈₃ Bi	(210) ₈₄ Po	(210) ₈₅ At	(222) ₈₆ Rn
157.3 ₆₄ Gd	158.9 ₆₅ Tb	162.5 ₆₆ Dy	164.9 ₆₇ Ho	167.3 ₆₈ Er	168.9 ₆₉ Tm	173.0 ₇₀ Yb	175.0 ₇₁ Lu	
(247) ₉₆ Cm	(247) ₉₇ Bk	(252) ₉₈ Cf	(252) ₉₉ Es	(257) ₁₀₀ Fm	(258) ₁₀₁ Md	(259) ₁₀₂ No	(262) ₁₀₃ Lr	

1.4 Klasifikasi unsur dalam blok sistem periodik

Mulai dari hidrogen, lebih dari 100 unsur akan terbangun bila elektron secara bertahap dimasukkan kedalam orbital $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, dan $3d$ satu demi satu dari tingkat energi terendah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Bila unsur-unsur dengan sifat yang mirip disusun dalam kolom-kolom, akan terbangun sistem periodik. Sistem periodik unsur modern didasarkan atas sistem yang dipublikasikan oleh D. I. Mendeleev tahun 1892, dan berbagai tabel sejak itu telah diusulkan. Tabel periodik bentuk panjang yang direkomendasikan oleh IUPAC kini menjadi standar, dan sistem ini memiliki nomor golongan 1 untuk golongan alkali sampai 18 untuk gas mulia (Tabel 1-1).

Berdasarkan komposisi orbitalnya, hidrogen, helium dan unsur-unsur Golongan 1 dan 2 diklasifikasikan menjadi unsur **blok s**; Golongan 13 sampai Golongan 16 unsur-unsur **blok p**, Golongan 3 sampai Golongan 12 unsur **blok d**, dan unsur-unsur lantanoid dan aktinoid sebagai unsur **blok f** (Gambar 1-2). Unsur-unsur di blok s, p, dan Golongan 12 disebut **unsur golongan utama** dan unsur-unsur di blok d selain Golongan 12 dan unsur-unsur blok f disebut dengan **unsur transisi**. Sifat-sifat khas unsur-unsur di empat blok ini dideskripsikan di bab 4 dan selanjutnya. Penandaan golongan unsur-unsur di blok s dan p dengan angka romawi (I, II, ..., VIII) sampai sekarang masih digunakan, tetapi akan digantikan dengan sistem IUPAC dalam waktu dekat. Karena kimia anorganik akan mencakup kimia semua unsur, sangat penting untuk mengetahui sifat setiap unsur dengan merujuk ke posisinya dalam sistem periodik.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	H																	He
	Li	Be											B					Ne
			unsur transisi															
			Sc									Zn						
			Ln									Hg	Tl					Rn
	Fr	Ra	An	blok d										blok p				
blok s			La															Lu
			Ac															Lr
			blok f															

Gambar 1.2 Klasifikasi unsur dalam blok-blok di sistem periodik.

1.5 Keadaan terikat unsur

Senyawa organik adalah senyawa molekular yang mengandung terutama atom karbon dan hidrogen. Karena kimia anorganik membahas semua senyawa selain senyawa organik, lingkup kimia anorganik sangat luas. Dalam kimia anorganik kita harus mempelajari sintesis, struktur, ikatan, reaksi, dan sifat fisika unsur, senyawa molekular dan senyawa padat dari 103 unsur. Akhirnya ini, struktur senyawa kristalin telah ditentukan dengan cukup mudah dengan menggunakan analisis struktural kristal tunggal sinar-X, dengan menggunakan difraktometer otomatis. Kemajuan ini telah menghasilkan perkembangan yang cepat daerah-daerah baru kimia anorganik yang dulunya tidak terjangkau. Riset dalam senyawa berdimensi lebih tinggi, seperti **senyawa kompleks multi-inti**, **senyawa kluster**, dan senyawa anorganik padat yang mengandung banyak atom logam dan ligan yang terikat dengan cara yang rumit, menjadi lebih mudah dilakukan. Di bagian ini, area-area riset kimia anorganik akan disurvei berdasarkan modus ikatan senyawanya.

a Unsur

Zat-zat elementer berada dalam berbagai bentuk. Misalnya, helium dan gas mulia lain berada sebagai molekul beratom tunggal; hidrogen, oksigen, dan nitrogen sebagai molekul dwi atom; karbon, fosfor, dan belerang sebagai padatan alotropi; dan natrium, emas, dsb. sebagai logam. Zat sederhana unsur logam disebut logam, istilah **logam** digunakan baik untuk merujuk logam ruah

maupun ion atau atom logam. Walaupun zat elementer nampak sederhana karena hanya mengandung satu jenis unsur; zat elementer ini jarang diproduksi dalam bentuk murninya di alam. Bahkan setelah penemuan unsur-unsur baru, isolasi zat elementer sering masih sukar dilakukan. Misalnya, karena produksi silikon yang kemurniannya ultra tinggi menjadi sangat penting dalam sains dan teknologi, berbagai proses pemurnian telah dikembangkan akhir-akhir ini.

Latihan 1.2 Berikan contoh alotrop.

[Jawab] Karbon: intan dan grafit

Fosfor: fosfor merah dan fosfor putih.

b Senyawa molekular

Senyawa anorganik unsur-unsur non-logam, seperti karbon dioksida CO_2 , asam sulfat cair H_2SO_4 , atau padatan fosfor pentaoksida P_2O_5 , memenuhi syarat valensi semua atom komponennya dan membentuk senyawa diskrit yang tidak terikat bersama. Senyawa logam golongan utama seperti timah tetrakhlorida SnCl_4 dan padatan aluminium trikhlorida AlCl_3 memiliki massa molekul tertentu dan tidak membentuk polimer tak hingga.

Sebagian besar senyawa molekular logam transisi adalah senyawa kompleks dan senyawa organologam yang mengandung ligan yang berikatan kovalen koordinat dengan logam. Senyawa molekular ini tidak hanya meliputi senyawa **kompleks mono-inti** tetapi juga kompleks multi-inti yang mengandung beberapa logam, ataupun kompleks kluster yang mengandung ikatan logam-logam. Jumlah senyawa baru dengan berbagai variasi ikatan dan struktur meningkat dengan sangat cepat, dan bidang ini merupakan kajian yang utama dalam studi kimia anorganik saat ini (Bab 6).

c Senyawa padat

Walaupun senyawa anorganik padat pada dasarnya adalah molekul raksasa, lebih disukai untuk mendefinisikan senyawa padat tersusun atas pengulangan tak hingga susunan unsur dalam 1-dimensi (rantai), 2-dimensi (lapisan), atau 3-dimensi dan dianggap tidak memiliki massa molekul yang tertentu. Komponen padatan anorganik terikat satu sama lain melalui ikatan ionik, kovalen, atau logam. Ikatan ionik adalah ikatan antara unsur yang secara elektronik positif (logam alkali misalnya) dengan yang bersifat secara elektronik negatif (halogen dsb.). Sementara ikatan kovalen

terbentuk antara unsur yang keelektronegativannya dekat. Namun, dalam banyak senyawa terdapat kontribusi baik dari ikatan ionik maupun kovalen.

Latihan 1.3 Berikan contoh senyawa anorganik padat.

[Jawab] Garam dapur (NaCl), silikon dioksida (SiO₂) dan molibdenum disulfida (MoS₂).

Langkah pertama dalam identifikasi senyawa adalah menentukan komposisi elementalnya. Tidak seperti senyawa organik, sering sukar untuk menentukan rumus empiris senyawa anorganik padat dari analisis elementalnya dan menentukan struktur senyawa anorganik dengan kombinasi data-data spektrumnya. Senyawa dengan komposisi yang mirip mungkin memiliki bilangan koordinasi di sekitar atom pusat yang berbeda dan memiliki dimensi struktural yang berbeda pula. Misalnya, dalam kasus senyawa biner (terdiri dari dua jenis unsur) logam iodida, emas iodida, AuI, memiliki struktur seperti rantai, tembaga iodida, CuI, memiliki struktur zink blenda; natrium iodida, NaI, memiliki struktur NaCl, dan cesium iodida, CsI, memiliki struktur CsCl (lihat bagian 2.2 (e)), dan atom logamnya berikatan berturut-turut dengan 2, 4, 6 atau 8 atom iod. Satuan pengulangan minimum struktur padat disebut **sel satuan** dan merupakan informasi yang paling fundamental dalam kimia struktural kristal. Difraksi sinar-X dan neutron merupakan metoda percobaan paling handal untuk menentukan struktur kristal, dan ikatan antar atom dalam padatan hanya dapat ditentukan dengan menggunakan kedua metoda tersebut. **Polimorfisme** adalah fenomena yang ditunjukkan bila suatu senyawa padat memiliki kristal yang berbeda akibat susunan atomiknya yang tidak sama. Perubahan antar polimorf yang berbeda dengan perubahan suhu dan/atau tekanan, atau transisi fasa, merupakan masalah menarik dan penting dalam kimia dan fisika padatan.

Kita harus ingat bahwa dalam kimia anorganik padat komposisi elemental unsurnya tidak harus bilangan bulat. Terdapat sejumlah besar kelompok senyawa, yang disebut **senyawa non-stoikiometrik**, yakni senyawa yang perbandingan unsur-unsurnya tidak bulat, dan senyawa non stoikiometrik ini umumnya menunjukkan sifat hantaran, kemagnetan, sifat katalis, warna, dan sifat-sifat padatan unik lainnya. Oleh karena itu, walaupun senyawa anorganik berada dalam keadaan stoikiometri tak bulat, tidak seperti senyawa organik, senyawanya mungkin adalah senyawa yang secara termodinamika stabil, bahkan senyawa yang sudah ortodoks (dikenal sejak dulu). Senyawa seperti ini sering disebut pula senyawa non-stoikiometrik atau **senyawa**

Berthollida, sementara senyawa yang stoikiometrik disebut **senyawa Daltonida**.. Hukum perbandingan tetap telah menuai sukses yang luar biasa sehingga ada kecenderungan untuk mengabaikan senyawa non-stoikiometrik. Kita harus sebutkan di sini bahwa senyawa dengan sedikit perubahan komposisi atau bahkan perubahan komposisi yang kontinu sering dijumpai.

Soal 1.1 Ungkapkan isotop hidrogen, karbon, dan oksigen dengan menggunakan simbol unsur dengan nomor atom dan nomor massa. Kemudian tuliskan jumlah proton, netron dan elektronnya dalam tanda kurung.

d Unsur super-berat

Unsur terakhir dalam tabel periodik biasa adalah unsur aktinoid lawrensium, Lr ($Z = 103$). Namun, unsur-unsur dengan $Z = 104 - 109$ "telah disintesis" dalam reaksi ion berat dengan menggunakan akselerator inti. Unsur-unsur itu adalah unsur 6d yang muncul di bawah unsur transisi dari hafnium, Hf, sampai iridium, Ir, dan sangat boleh jadi struktur elektronik dan sifat kimianya mirip. Faktanya, nuklida dengan waktu yang sangat singkat lah yang dijumpai. Terdapat masalah memberi nama unsur-unsur super-berat karena negara-negara tempat ditemukan, penemu unsur itu, negara-negara besar: (US, Rusia, dan Jerman), saling berebutan mengusulkan nama-nama yang berbeda. Nama-nama sementara unsur-unsur ini adalah unnilquadium Une ($Z = 104$), unnilpentium Unp ($Z = 105$), unnilheksium Unh ($Z = 106$), unnilseptium Unq ($Z = 107$), unniloktium Uno ($Z = 108$) and unnilennium Une ($Z = 108$). Baru-baru ini telah disepakati nama-nama: Rutherfordium $_{104}\text{Rf}$, Dubnium $_{105}\text{Db}$, Seaborgium $_{106}\text{Sg}$, Bohrium $_{107}\text{Bh}$, Hassium $_{108}\text{Hs}$, and Meitnerium $_{109}\text{Mt}$.

“Sintesis” unsur dengan $Z = 110$, yang akan ada di bawah platinum, dianggap sebagai batas kemampuan teknis; namun kini ada laporan baru bahkan tentang sintesis unsur dengan $Z = 112$. Dalam kasus manapun, unsur-unsur super-berat akan segera habis, karena waktu paruhnya pendek. Wajar bahwa terdapat masalah dalam penamaan unsur baru, sebab merupakan suatu kehormatan bagi seorang saintis bila ada unsur diberi nama dengan namanya.

2 Ikatan dan Struktur

Jari-jari atom, sudut ikatan, dan elektron valensi atom atau ion yang menyusun senyawa menentukan ikatan, struktur, reaksi dan sifat fisik senyawa. Sangat diinginkan bahwa sifat kimia senyawa yang dikenal dan senyawa baru dapat dijelaskan dan diprediksikan dengan menggunakan parameter universal yang khas untuk unsur-unsur penyusunnya. Kimia anorganik telah berkembang seiring dengan penemuan senyawa baru dan modus ikatan baru. Oleh karena itu, sangat penting untuk mengetahui modus ikatan, faktor geometrik dan elektronik yang menentukan ikatan, dan mempelajari konsep dasar teori orbital molekul.

2.1 Klasifikasi ikatan

Ikatan yang menggunakan pasangan elektron untuk mengikat atom A dan B disebut ikatan kovalen, dan ditulis sebagai A-B atau A:B. Karena ada dua pasang elektron yang terlibat dalam ikatan ganda dan tiga pasang di ikatan rangkap tiga; ikatan-katan itu ditandai berturut-turut dengan $A=B$, $A\equiv B$ atau $A::B$, $A:::B$. Ikatan kovalen sangat sederhana, namun merupakan konsep yang sangat bermanfaat. Konsep ini diusulkan oleh G. N. Lewis di awal abad 20 dan representasinya disebut **struktur Lewis**. Pasangan elektron yang tidak digunakan bersama disebut pasangan elektron bebas, dan disimbolkan dengan pasangan titik, seperti A:

Latihan 2.1 Gambarkan struktur Lewis molekul nitrogen N_2 dan oksigen.

[Jawab] : $N:::N:$, $O::O:$

Delapan elektron diperlukan untuk mengisi satu orbital s dan tiga orbital p , dan bila jumlah total elektron yang digunakan untuk ikatan dan pasangan elektron bebasnya sama dengan delapan, struktur molekul yang stabil akan dihasilkan. Aturan ini disebut **aturan oktet** dan sangat bermanfaat dalam mendiskusikan struktur molekular senyawa golongan utama secara kualitatif. Jelas, aturan ini tidak berlaku untuk molekul hidrogen, H_2 , tetapi dapat digunakan untuk molekul kovalen, seperti O_2 atau CO dan bahkan senyawa organik yang rumit. Untuk unsur-unsur setelah periode ke-3, jumlah ikatan kovalen sering lima (misalnya PCl_5) atau enam (misalnya SF_6) dan atom pusat dalam molekul-molekul ini menunjukkan **hipervalensi**. Dalam kasus ini, karena elektron s dan p kekurangan untuk membentuk lebih dari empat ikatan kovalen dua elektron, dulunya dipercaya bahwa dalam hipervalensi elektron d ikut terlibat. Namun saat ini, dipercaya ikatan hipervalen ini hanya melibatkan orbital s dan p saja dengan orde ikatan yang lebih rendah dari orde-ikatan ikatan tunggal.

Ikatan elektrostatis antara kation (ion positif) dan anion (ion negatif), seperti dalam natrium klorida, NaCl, disebut dengan ikatan ionik. Karena muatan elektrik total senyawa harus nol, muatan listrik kation dan anion harus sama. Ada sumbangan parsial ikatan kovalen bahkan dalam senyawa ionik, dan ion-ionnya tidak harus terikat satu sama lain melalui interaksi elektrostatis saja.

Prinsip kenetralan listrik Pauling menyatakan bahwa muatan listrik netto setiap komponen senyawa pada dasarnya netral. Seperti yang akan dibahas nanti, struktur kebanyakan senyawa padat dapat dideskripsikan sebagai susunan bergantian lapisan kation dan anion, dan diklasifikasikan menjadi beberapa jenis kristal representatif.

Atom-atom logam terikat dengan **elektron konduksi** yang berasal dari elektron valensi atom logam. Ikatan karena elektron konduksi dalam logam disebut dengan **ikatan logam**.

Umumnya, ikatan kimia dapat dinyatakan sebagai salah satu dari tiga ikatan di atas, tetapi senyawa baru yang disintesis satu demi satu tidak selalu dapat diklasifikasikan dengan ikatan kovalen **2-pusat 2-elektron**. Senyawa-senyawa ini meliputi **ikatan tuna-elektron** dalam boron hidrida, **ikatan koordinat** dalam senyawa kompleks logam transisi, **ikatan logam-logam** dalam senyawa kluster, dsb., dan konsep-konsep baru ikatan telah dikenalkan dalam teori ikatan untuk menjelaskan jenis-jenis ikatan kimia baru ini. Sebagaimana telah dikenal ikatan lemah yang disebut **interaksi van der Waals** telah dikenali ada di atom atau senyawa molekular netral. Potensial interaksi ini berbanding terbalik dengan jarak antar atom pangkat 6. Jarak terdekat namun non-ikatan antar atom diperkirakan dengan menjumlahkan jari-jari van der Waals yang diberikan untuk masing-masing atom.

Interaksi lemah X-H-Y yang dibentuk oleh atom hidrogen dengan atom dengan keelektronegativan lebih besar dari hidrogen X, Y (nitrogen, oksigen, fluorida, dsb.) disebut ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen memainkan peran yang penting dalam es, struktur heliks ganda DNA, dsb.

2.2 Faktor geometri yang menentukan ikatan dan struktur

Dua parameter, jari-jari dan kekuatan menarik elektron atom atau ion menentukan ikatan, struktur, dan reaksi zat elementer dan senyawa. Banyak usaha telah didedikasikan untuk mendapatkan nilai numerik dua faktor yang dapat diterapkan untuk semua material. Diharapkan

sifat kimia senyawa yang diketahui, dan material baru yang kini belum ada dapat diprediksi dengan kombinasi nilai numerik yang cocok. Pertama, faktor geometri akan dideskripsikan.

Tabel 2.1 Jari-jari atom (pm)

H 32								
Li 123	Be 89							
Na 154	Mg 136							
K 203	Ca 174	Sc 144	Ti 132	V 122	Cr 118	Mn 117	Fe 117	Co 116
Rb 216	Sr 191	Y 162	Zr 145	Nb 134	Mo 130	Tc 127	Ru 125	Rh 125
Cs 235	Ba 198	La 169	Hf 144	Ta 134	W 130	Re 128	Os 126	Ir 127

			B 82	C 77	N 75	O 73	F 72
			Al 118	Si 111	P 106	S 102	Cl 99
Ni 115	Cu 117	Zn 125	Ga 126	Ge 122	As 120	Se 117	Br 114
Pd 128	Ag 134	Cd 148	In 144	Sn 140	Sb 140	Te 136	I 133
Pt 130	Au 134	Hg 149	Tl 148	Pb 147	Bi 146		

a Jari-jari atomik dan ion

Kerapatan elektron dalam atom secara perlahan akan menuju, tetapi tidak pernah mencapai nol ketika jarak dari inti meningkat. Oleh karena itu, secara ketat dapat dinyatakan bahwa jari-jari atom atau ion tidak dapat ditentukan. Namun, secara eksperimen mungkin untuk menentukan jarak antar inti atom. Jari-jari atomik yang ditentukan secara eksperimen merupakan salah satu parameter atomik yang sangat penting untuk mendeskripsikan kimia struktural senyawa. Cukup beralasan untuk mendefinisikan jari-jari logam sebagai separuh jarak atom logam. Separuh jarak antar atom didefinisikan juga sebagai jari-jari kovalen zat elementer (Tabel 2-1).

Tabel 2.2 Jari-jari ionik (pm). Bilangan dalam tanda kurung menyatakan bilangan koordinasi ion.

Li ⁺ (4) 59	Be ²⁺ (4) 27	B ³⁺ (4) 11	N ³⁺ (6) 16	O ²⁻ (6) 140	F ⁻ (6) 133
Na ⁺ (6) 102	Mg ²⁺ (6) 72	Al ³⁺ (6) 54	P ³⁺ (6) 44	S ²⁻ (6) 184	Cl ⁻ (6) 181
K ⁺ (6) 138	Ca ²⁺ (6) 100	Ga ³⁺ (6) 62	As ³⁺ (6) 58	Se ²⁻ (6) 198	Br ⁻ (6) 196
Rb ⁺ (6) 152	Sr ²⁺ (6) 118	In ³⁺ (6) 80		Te ²⁻ (6) 221	I ⁻ (6) 220
Cs ⁺ (6) 167	Ba ²⁺ (6) 135	Tl ³⁺ (6) 89			

Karena kation dan anion unsur yang berbeda dalam senyawa ion diikat dengan interaksi elektrostatik, jarak ikatan adalah jumlah **jari-jari ionik** yang diberikan untuk kation dan anion. Jari-jari ionik standar satu spesies ditetapkan terlebih dahulu dan kemudian dikurangkan dari jarak antar ion untuk menentukan jari-jari ion partnernya. Sebagai standar, jari-jari ion O²⁻ dalam sejumlah oksida ditetapkan sebesar 140 pm (1 pm = 10⁻¹² m) (R. D. Shannon). Jari-jari kation dalam oksida adalah selisih dari jarak ikatan dan 140 pm. Setelah jari-jari kation dalam oksida ditentukan, jari-jari anion lain dapat dihitung dengan mengurangkan jari-jari kation dari jarak antar atom dalam senyawa ion. Dengan menerapkan metoda seperti ini untuk berbagai senyawa ion, jari-jari ion telah dikompilasi dalam suatu cara sedemikian sehingga nilai perhitungan dan percobaan umumnya konsisten (Tabel 2-2).

Bahkan dalam senyawa ionik terdapat sumbangan kovalen dan tidak terlalu diharapkan nilai jarak ikatan perhitungan dan percobaan akan tepat sama. Bahkan bila nilai jari-jari ion standar diubah,

kita dapat mengkompilasi jari-jari ion yang masih konsisten untuk banyak senyawa. Contoh lain jari-jari yang diusulkan adalah jari-jari ion O^{2-} adalah 132 pm (V. M. Goldschmidt) atau 60 pm (J. C. Slater). Kita juga harus sadar bahwa jarak kation-anion pasangan ion yang sama menjadi lebih besar ketika **bilangan koordinasi** ion lawannya meningkat. Oleh karena itu, dalam diskusi sifat struktural senyawa ion apapun dari sudut pandang jari-jari ionik, set jari-jari ionik yang dihitung dengan menggunakan jari-jari standar yang sama untuk ion dengan bilangan koordinasi yang sama harus digunakan.

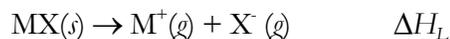
Latihan 2.2 Manakah yang lebih besar jari-jari ion, Cs^+ atau F^- ?

[Jawab] Cs^+ (167 pm) > F^- (133 pm). Jari-jari anion tidak selalu lebih besar

Jari-jari logam dan kovalen, juga disebut **jari-jari atomik**, menjadi lebih kecil dalam periode yang sama dari kiri ke kanan, kemudian meningkat lagi di periode selanjutnya. **Kontraksi lantanoid** bertanggung jawab atas fakta bahwa unsur periode ke-5 ($4d$) memiliki jari-jari hampir sama dengan unsur periode ke-6 ($5d$). Dalam sistem periodik, unsur-unsur lantanoid disisipkan sebelum unsur $5d$. Jari-jari atomik unsur lantanoid menurun dengan nyata dengan kenaikan muatan inti efektif sebab efek perisai orbital $4f$ unsur lantanoid lemah, disebabkan bentuk orbitalnya. Akibatnya, jari-jari atomik unsur setelah lantanoid sangat mirip dengan unsur-unsur $4d$.

b Entalpi kisi

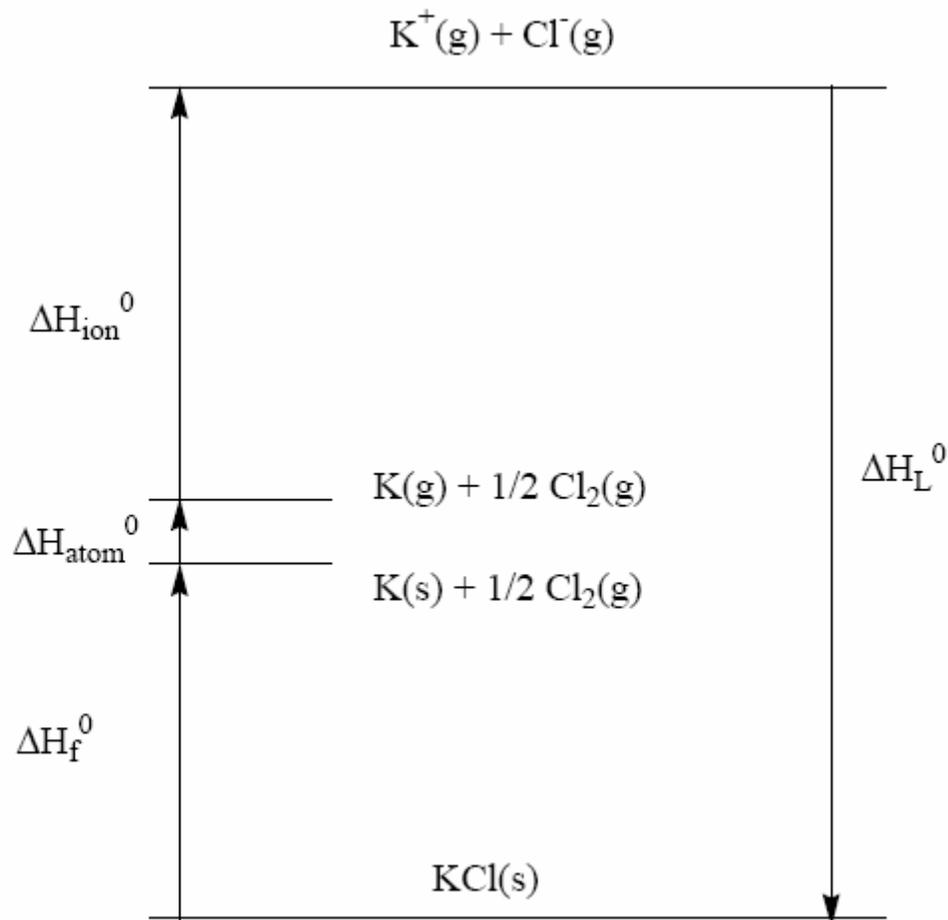
Walaupun kestabilan kristal dalam suhu dan tekanan tetap bergantung pada perubahan energi bebas Gibbs pembentukan kristal dari ion-ion penyusunnya, kestabilan suatu kristal ditentukan sebagian besar oleh perubahan entalpinya saja. Hal ini disebabkan oleh sangat eksotermnya pembentukan kisi, dan suku entropinya sangat kecil (lihat bagian 3.1). **Entalpi kisi**, ΔH_L , didefinisikan sebagai perubahan entalpi standar reaksi dekomposisi kristal ionik menjadi ion-ion gasnya (s adalah solid, g adalah gas and L adalah kisi (*lattice*)).



Entalpi kisi secara tidak langsung dihitung dari nilai perubahan entalpi dalam tiap tahap menggunakan siklus Born-Haber (Gambar 2.1). Yakni, suatu siklus yang dibentuk dengan menggunakan data entalpi; entalpi pembentukan standar kristal ion dari unsur-unsurnya, ΔH_f , entalpi sublimasi padatan elementernya, entalpi atomisasi yang berhubungan dengan entalpi

disosiasi molekul elementer gasnya, ΔH_{atom} , entalpi ionisasi yakni jumlah entalpi ionisasi pembentukan kation dan entalpi penangkapan elektron dalam pembentukan anion, ΔH_{ion} . Entalpi kisi dihitung dengan menggunakan hubungan:

$$\Delta H_{atom}^0 + \Delta H_{ion}^0 - \Delta H_L^0 - \Delta H_f^0 = 0$$



Gambar 2.1 Siklus Born-Haber untuk KCl.

c Tetapan Madelung

Energi potensial Coulomb total antar ion dalam senyawa ionik yang terdiri atas ion A dan B adalah penjumlahan energi potensial Coulomb interaksi ion individual, V_{ab} . Karena lokasi ion-ion dalam kisi kristal ditentukan oleh tipe struktur, potensial Coulomb total antar ion dihitung dengan

menentukan jarak antar ion d . A adalah **tetapan Madelung** yang khas untuk tiap struktur kristal (Tabel 2-3).

$$V = N_A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_A z_B}{d} \right) \times A$$

N_A adalah tetapan Avogadro dan z_A dan z_B adalah muatan listrik kation dan anion. Interaksi elektrostatik antara ion-ion yang bersentuhan merupakan yang terkuat, dan tetapan Madelung biasanya menjadi lebih besar bila bilangan koordinasinya meningkat. Sebab muatan listrik mempunyai tanda yang berlawanan, potensialnya menjadi negatif, menunjukkan penstabilan yang menyertai pembentukan kisi kristal dari ion-ion fasa gas yang terdispersi baik. Walaupun potensial listrik terendah biasanya menghasilkan struktur paling stabil, namun ini tidak selalu benar sebab ada interaksi lain yang harus dipertimbangkan.

Tabel 2.3 Tetapan Madelung.

Tipe Struktur	Tetapan Madelung
Garam dapur	1.748
Cesium khlorida	1.763
Sfalerit	1.638
Wurtzit	1.641
Flourit	2.519
Rutil	2.408

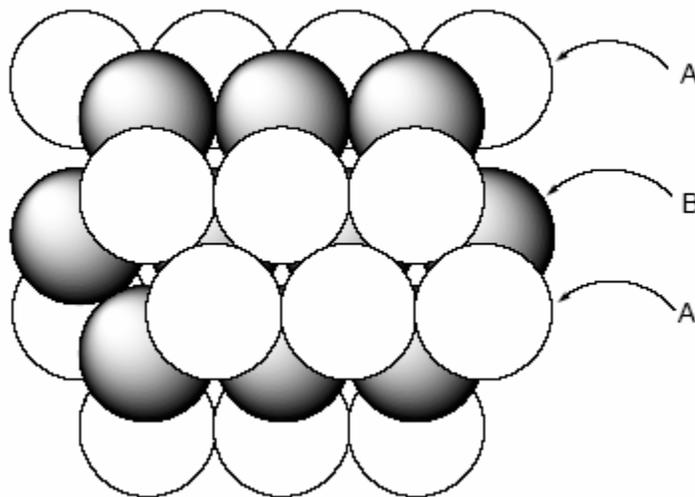
Faktor terbesar selanjutnya yang berkontribusi pada entalpi kisi adalah gaya van der Waals, dan **gaya dispersi** atau **interaksi London**. Interaksi ini bersifat tarikan antara dipol listrik, yang berbanding terbalik dengan pangkat 6 jarak antar ion. Gaya van der Waals nilainya sangat kecil.

$$V = -\frac{N_A C}{d^6}$$

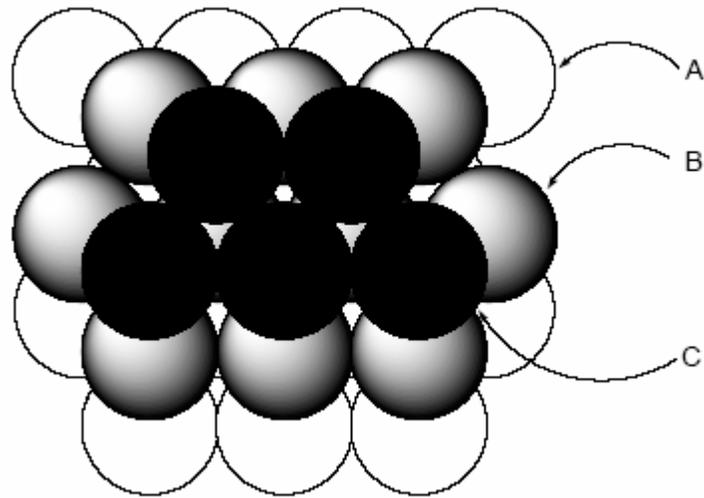
Nilai konstanta C khas untuk setiap senyawa. Karena gaya van der Waals paling besar harganya 1% dari harga total gaya Coulomb, pengabaian gaya ini dalam perhitungan entalpi kisi dapat diterima.

d Struktur kristal logam

Bila kita bayangkan atom logam sebagai bola keras, bila disusun terjejal di bidang setiap bola akan bersentuhan dengan enam bola lain (A). Bila lapisan lain susunan 2 dimensi ini diletakkan di atas lapisan pertama, pengepakan akan paling rapat dan strukturnya akan paling stabil secara energetik bila atom-atom logamnya diletakkan di atas lubang (B) lapisan pertama. Bila lapisan ke-3 diletakkan di atas lapisan ke-2, ada dua kemungkinan. Yakni, lapisan ke-3 (A) berimpit dengan lapisan pertama (A) atau lapisan ke-3 (C) tidak berimpit baik dengan (A) atau (B). Pengepakan jenis ABAB...- disebut **heksagonal terjejal** (*hexagonally close-packed* (hcp)) (Gambar 2.2), dan jenis ABCABC...-disebut **kubus terjejal** (*cubic close-packed* (ccp)) (Gambar 2.3). Dalam kedua kasus, setiap bola dikelilingi oleh 12 bola lain, dengan kata lain berbilangan koordinasi 12. Polihedral yang dibentuk dalam *hcp* adalah anti-kubooktahedral, dan dalam *ccp* adalah kubooktahedral.

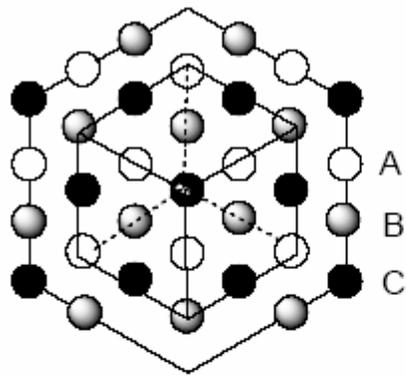


Gambar 2.2 Susunan hcp bola.

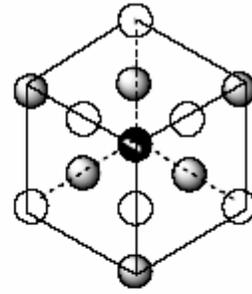


Gambar 2.3 Susunan ccp bola.

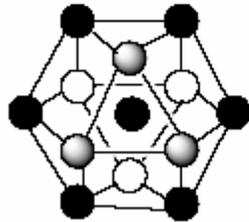
Bila kisinya diiris di bidang yang berbeda, sel satuan ccp nampak berupa kisi **kubus berpusat muka** (*face-centered cubic* (fcc)), mengandung bola di setiap sudut kubus dan satu di pusat setiap muka (Gambar 2.4). Sel satuan hcp adalah prisma rombohedral yang mengandung dua bola yang terletak pada posisi yang ditunjukkan di Gambar 2.5. Ada beberapa modus penyusunan lapisan yang berbeda dari hcp dan ccp normal, dan banyak contoh yang diamati.



ccp

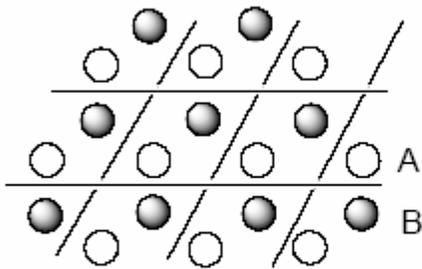


fcc

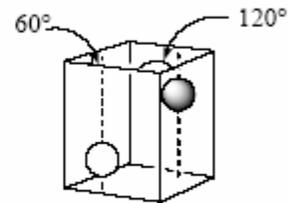


kuboktahedron

Gambar 2.4 Ungkapan yang berbeda dari *ccp*.



hcp

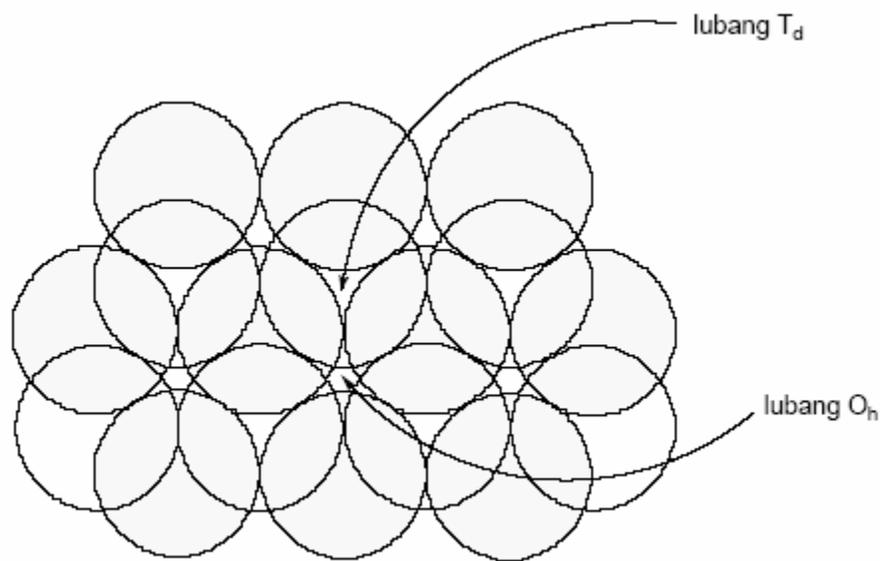


prisma rombohedral

Gambar 2.5 Ungkapan yang berbeda dari *hcp*.

Kisi dengan bola lain di pusat kisi kubus terdiri dari delapan bola adalah kisi kubus berpusat badan (*body centered cubic lattice (bcc)*), dan beberapa logam mengadopsi struktur ini. Rasio ruang yang terisi dalam kisi *bcc* lebih kecil dibandingkan rasio dalam susunan terjejal, namun selisihnya tidak banyak. Walaupun bola pusatnya secara formal berkoordinasi 8, pada dasarnya koordinasinya 14 karena ada 6 bola yang jaraknya hanya 15.5% lebih panjang dari 8 bola terdekat pertama. Namun, karena rasio ruang terisinya lebih kecil, struktur *bcc* sangat jarang muncul. Logam murni cenderung mengadopsi *hcp* atau *ccp*.

Dalam *hcp* dan *ccp*, terdapat lubang di antara bola-bola; yang dapat berupa lubang O_b yang dikelilingi oleh 6 bola atau lubang T_d yang dikelilingi oleh 4 bola (Gambar 2.6). (O_b dan T_d adalah simbol simetri yang digunakan dalam teori grup). Dalam padatan ionik, bila anion dalam susunan *hcp* atau *ccp*, kation masuk di lubang-lubang ini.



Gambar 2.6 Lubang oktahedral dan tetrahedral.

e Kristal Ionik

Dalam kristal ionik, seperti logam halida, oksida, dan sulfida, kation dan anion disusun bergantian, dan padatnya diikat oleh ikatan elektrostatik. Banyak logam halida melarut dalam pelarut polar misalnya NaCl melarut dalam air, sementara logam oksida dan sulfida, yang mengandung kontribusi ikatan kovalen yang signifikan, biasanya tidak larut bahkan di pelarut yang paling polar sekalipun. Struktur dasar kristal ion adalah ion yang lebih besar (biasanya anion) membentuk

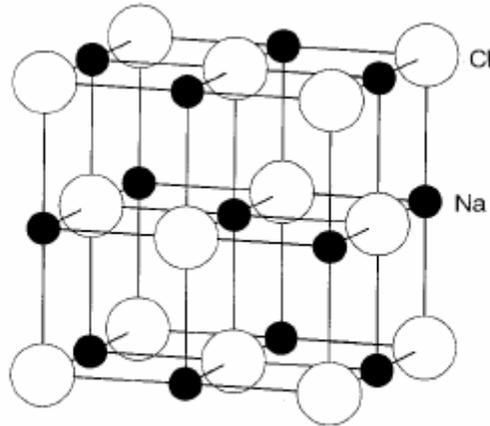
susunan terjejal dan ion yang lebih kecil (biasanya kation) masuk kedalam lubang oktahedral atau tetrahedral di antara anion. Kristal ionik diklasifikasikan kedalam beberapa tipe struktur berdasarkan jenis kation dan anion yang terlibat dan jari-jari ionnya. Setiap tipe struktur disebut dengan nama senyawa khususnya, jadi struktur garam dapur tidak hanya merepresentasikan struktur NaCl tetapi juga senyawa lainnya.

Tipe struktur-struktur utama senyawa padat dan contoh masing-masing tipe diberikan di Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Tipe-tipe struktur kristal senyawa padat.

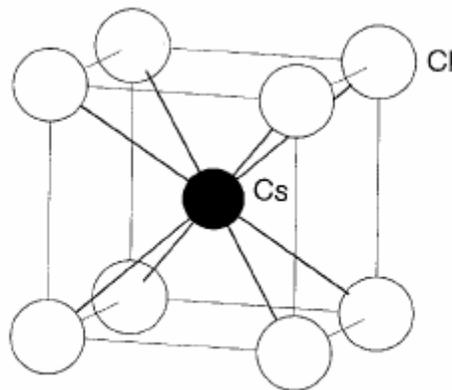
Tipe kristal	Bilangan koordinasi	Contoh senyawa
Garam dapur	(6,6)	LiCl, NaCl, KBr, RbI, AgCl, MgO, NiO, InP
Cesium khlorida	(8,8)	CsCl, CsBr, CsI, CuZn
Sfalerit	(4,4)	ZnS, CdS, HgS, CuCl, GaP
Fluorit	(8,4)	CaF ₂ , SrF ₂ , CdF ₂ , ZrO ₂ , UO ₂
Rutil	(6,3)	TiO ₂ , SnO ₂ , RuO ₂ , NiF ₂
Cadmium iodida	(6,3)	CdI ₂ , CoI ₂ , Mg(OH) ₂
Renium oksida	(6,2)	ReO ₃ , WO ₃ , Sc(OH) ₃
Perovskit	(6,2)	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ , SrTiO ₃

Struktur garam dapur Natrium khlorida NaCl adalah senyawa khas yang dalam strukturnya anion Cl disusun dalam *ccp* dan kation Na⁺ menempati lubang oktahedral (*O_h*) (Gambar 2.7). Setiap kation Na⁺ dikelilingi oleh enam anion Cl. Struktur yang sama akan dihasilkan bila posisi anion dan kation dipertukarkan. Dalam hal ditukar posisinya, setiap anion Cl dikelilingi oleh enam kation Na⁺. Jadi, setiap ion berkoordinasi 6 dan akan memudahkan bila strukturnya dideskripsikan sebagai struktur (6,6). Jumlah ion dalam sel satuan dihitung dengan menjumlahkan ion seperti diperlihatkan dalam Gambar 2.7. Ion di dalam kubus dihitung satu, ion di muka kubus dibagi dua kubus, di sisi digunakan bersama empat kubus dan di pojok digunakan bersama oleh 8 kubus. Sehingga untuk struktur NaCl ada 4 ion Cl dalam sel satuan NaCl yang didapatkan dengan mengalikan jumlah ion dalam sel dengan satu, di muka dengan 1/2, dan di sisi dengan 1/4 dan di sudut dengan 1/8. Jumlah ion Na dalam sel satuan juga 4 dan rasio jumlah Cl dan Na cocok dengan rumus NaCl.



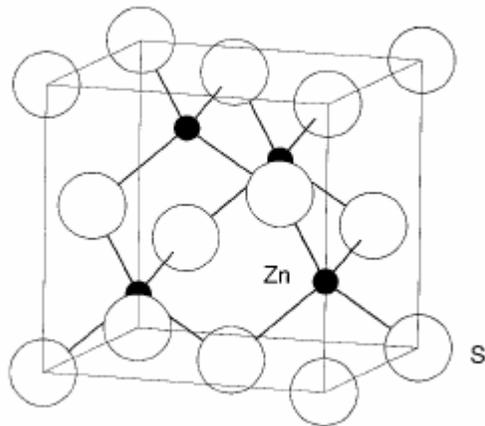
Gambar 2.7 Struktur NaCl.

Cesium khlorida Cesium khlorida, CsCl, adalah struktur khas yang diberikan di Gambar 2.8. Ada satu ion Cs^+ di pusat kubus dan delapan ion Cl berada di sudut-sudut kubus. Sebaliknya, bahkan bila Cl di pusat dan delapan Cs^+ di sudut-sudut kubus, jumlah masing-masing ion tetap sama. Jadi, struktur ini dirujuk sebagai struktur (8, 8). Ada satu ion Cs^+ dan satu ion Cl dalam satu sel satuan cocok dengan rumus CsCl.



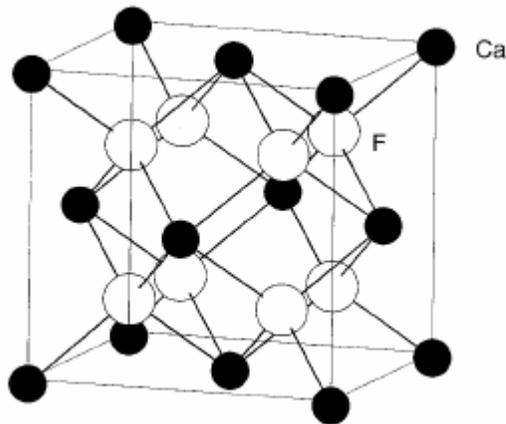
Gambar 2.8 Struktur CsCl.

Struktur zink blenda Zink blenda memiliki komposisi ZnS dan sel satuannya digambarkan di Gambar 2.9. Anion S^{2-} tersusun dalam ap dan kation Zn^{2+} menempati separuh lubang tetrahedral (T_d). Dalam susunan ini, setiap kation berkoordinasi dengan empat anion, dan masing-masing anion dengan empat kation. Jadi zink blenda adalah struktur (4, 4). Ada masing-masing empat ion Zn^{2+} dan S^{2-} dalam sel satuan dan rasio ini cocok dengan rumus ZnS.



Gambar 2.9 Struktur ZnS.

Struktur fluorit Komposisi fluorit adalah CaF_2 . Karena jumlah F^- dua kali lebih banyak dari jumlah Ca^{2+} , semua lubang tetrahedral dalam susunan *ccp* Ca^{2+} ditempati oleh F^- , sebagaimana diperlihatkan dalam Gambar 2.10. Ada empat Ca^{2+} dan delapan F^- dalam sel satuan, empat kali rumus empirisnya. Struktur anti-fluorit didapatkan dengan menukar posisi kation dan anion, dan struktur ini diadopsi misalnya oleh kalium oksida K_2O .



Gambar 2.10 Struktur fluorit.

Latihan 2.3 Berapa banyak kation dan anion dalam sel satuan zink blenda?

[Jawab] empat kation ada di dalam sel satuan, anion menempati 8 sudut dan 6 muka, maka jumlah anion adalah $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$.

f Aturan jari-jari

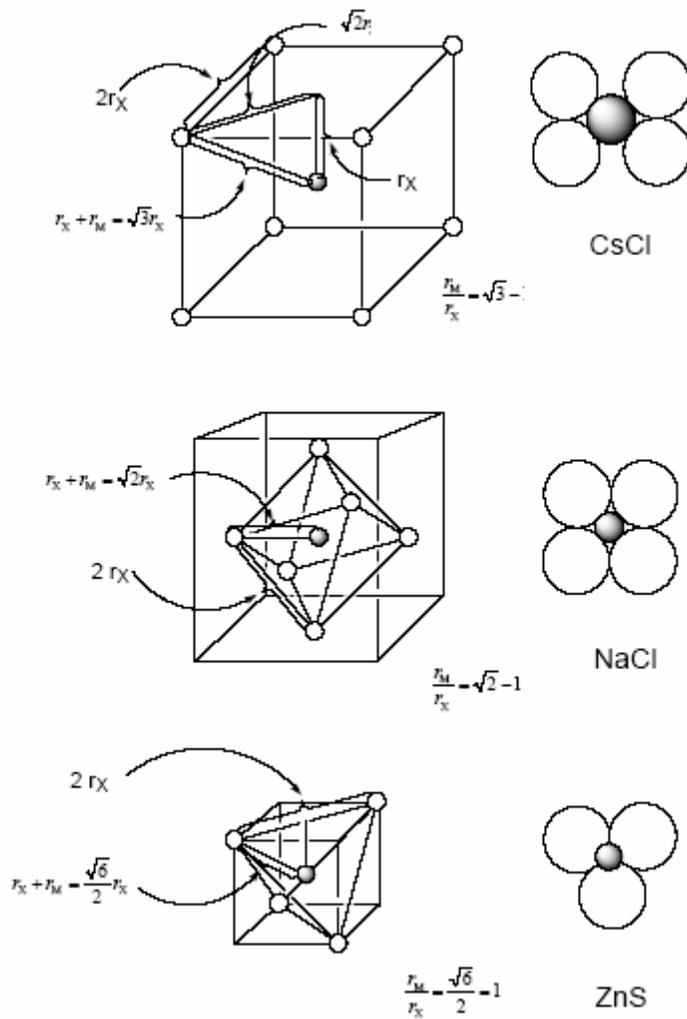
Biasanya, energi potensial Coulomb total E_c senyawa ionik univalen MX diungkapkan dengan persamaan

$$E_c = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R} A$$

N_A adalah konstanta Avogadro, A konstanta Madelung dan R jarak antar ion. Menurut rumus ini, struktur dengan rasion A/R akan lebih stabil. Konstanta Madelung senyawa MX meningkat dengan meningkatnya bilangan koordinasi. Di pihak lain, akan menguntungkan menurunkan bilangan koordinasi untuk menurunkan nilai R dalam hal ukuran M kecil, agar kontak antara M dan X dapat terjadi lebih baik. Dalam kristal ionik, rasio r_M dan r_X dengan anion saling kontak satu sama lain dan juga berkontak dengan kation bergantung pada bilangan koordinasi.

Dalam bagian struktur yang terdiri hanya anion, anion membentuk koordinasi polihedra di sekeliling kation. Jari-jari anion r_X adalah separuh sisi polihedral dan jarak kation di pusat polihedral ke sudut polihedral adalah jumlah jari-jari kation dan anion $r_X + r_M$. Polihedra dalam CsCl adalah kubus, struktur NaCl adalah oktahedral, dan ZnS adalah tetrahedral. Jarak dari pusat ke sudut polihedral adalah berturut-turut $\sqrt{3}r_X$, $\sqrt{2} r_X$ dan $1/2\sqrt{6}r_X$. Sehingga, rasio jari-jari kation dan anion adalah $(\sqrt{3}r_X - r_X)/r_X = \sqrt{3} - 1 = 0.732$ untuk CsCl, $(\sqrt{2}r_X - r_X)/r_X = \sqrt{2} - 1 = 0.414$ untuk NaCl, dan $(1/2\sqrt{6}r_X - r_X)/r_X = 1/2\sqrt{6} - 1 = 0.225$ untuk ZnS (Gambar 2.11).

Telah dijelaskan bahwa bilangan koordinasi menurun bila rasio jari-jari lebih kecil dari nilai yang diberikan sebab kation dan anion tidak bersentuhan satu sama lain, yang menyebabkan ketidakstabilan. Di lain pihak, bilangan koordinasi meningkat untuk kation yang lebih besar, yang akan meningkatkan rasio jari-jari. Namun demikian, hubungan antara bilangan koordinasi dan rasio jari-jari tidak sederhana. Misalnya, semua halida logam alkali mengadopsi struktur NaCl pada suhu normal kecuali cesium khlorida CsCl, cesium bromida CsBr dan cesium iodida CsI. Tidak dimungkinkan untuk menetapkan struktur ion dari rasio jari-jari bahkan untuk senyawa yang paling sederhana seperti alkali halida sekalipun. Namun, kecenderungan kualitatif bahwa ion yang lebih kecil cenderung berkoordinasi dengan lebih sedikit ion lawan biasanya benar.

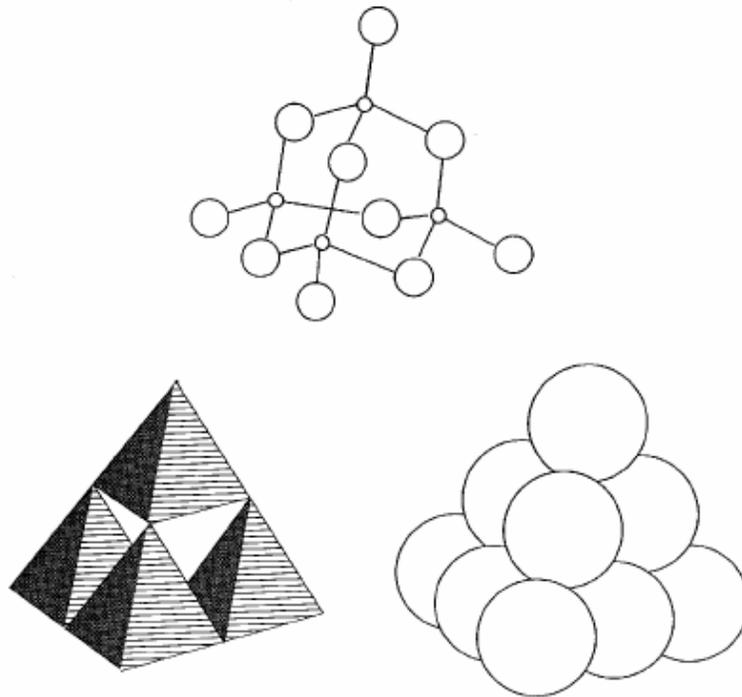


Gambar 2.11 Rasio jari-jari kation dan anion.

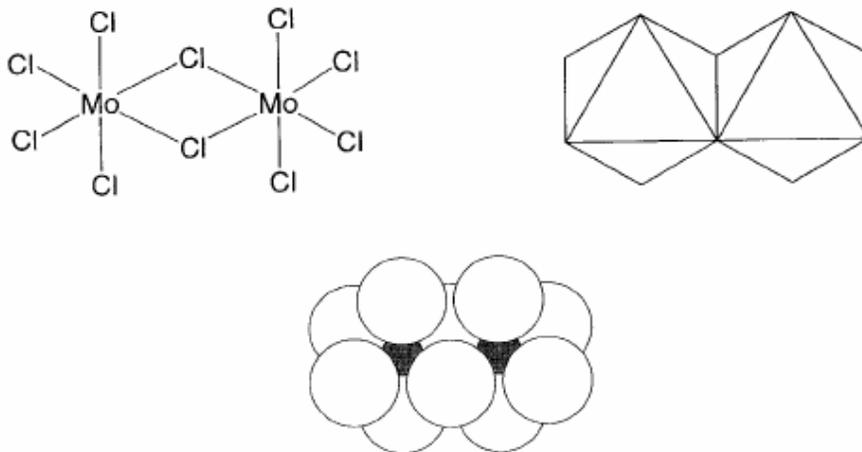
g Variasi ungkapan struktur padatan

Banyak padatan anorganik memiliki struktur 3-dimensi yang rumit. Ilustrasi yang berbeda dari senyawa yang sama akan membantu kita memahami struktur tersebut. Dalam hal senyawa anorganik yang rumit, menggambarkan ikatan antar atom, seperti yang digunakan dalam senyawa organik biasanya menyebabkan kebingungan. Anion dalam kebanyakan oksida, sulfida atau halida logam membentuk tetrahedral atau oktahedral di sekeliling kation logam. Walaupun tidak terdapat ikatan antar anion, strukturnya akan disederhanakan bila struktur diilustrasikan dengan polihedra anion yang menggunakan bersama sudut, sisi atau muka. Dalam ilustrasi semacam ini, atom logam biasanya diabaikan. Seperti telah disebutkan struktur ionik dapat dianggap sebagai

susunan terjejal anion. Gambar 2.12 dan 2-13 mengilustrasikan ketiga representasi ini untuk fosfor pentoksida molekular P_2O_5 ($= P_4O_{10}$) dan molibdenum pentaklorida $MoCl_5$ ($= Mo_2Cl_{10}$). Representasi polihedra jauh lebih mudah dipahami untuk struktur molekul besar atau padatan yang dibentuk oleh tak hingga banyaknya atom. Namun, representasi garis ikatan juga cocok untuk senyawa molekular.



Gambar 2.12 Tiga cara representasi P₄O₁₀.



Gambar 2.13 Tiga cara representasi $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$.

2.3 Faktor elektronik yang menentukan ikatan dan struktur

Ikatan dan struktur senyawa ditentukan oleh sifat elektronik seperti kekuatan atom-atom penyusun dalam menarik dan menolak elektron, orbital molekul yang diisi elektron valensi, dsb. Susunan geometris atom juga dipengaruhi oleh interaksi elektronik antar elektron non ikatan. Di bawah ini beberapa konsep fundamental akan dipaparkan.

a Muatan inti efektif

Karena muatan positif inti biasanya sedikit banyak dilawan oleh muatan negatif elektron dalam (di bawah elektron valensi), muatan inti yang dirasakan oleh elektron valensi suatu atom dengan nomor atom Z akan lebih kecil dari muatan inti, Z_e . Penurunan ini diungkapkan dengan **konstanta perisai** σ , dan muatan inti netto disebut dengan **muatan inti efektif**, Z_{eff} .

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

Muatan inti efektif bervariasi mengikuti variasi orbital dan jarak dari inti.

b Energi ionisasi

Energi ionisasi didefinisikan sebagai energi minimum yang diperlukan untuk mengeluarkan elektron dari atom dalam fasa gas (g), sebagaimana ditunjukkan dalam persamaan berikut.



Energi ionisasi diungkapkan dalam satuan elektron volt (eV), $1 \text{ eV} = 96.49 \text{ kJmol}^{-1}$. Energi ionisasi pertama, yang mengeluarkan elektron terluar, merupakan energi ionisasi terendah, dan energi ionisasi ke-2 dan ke-3, yang mengionisasi lebih lanjut kation, meningkat dengan cepat. Entalpi ionisasi, yakni perubahan entalpi standar proses ionisasi dan digunakan dalam perhitungan termodinamika, adalah energi ionisasi yang ditambah dengan RT (R adalah tetapan gas $8.31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ dan T adalah temperatur, 2.479 kJ (0.026 eV), pada suhu kamar). Perbedaan kedua parameter ini kecil. Energi ionisasi pertama bervariasi secara periodik dengan nomor atom dalam tabel periodik, dengan unsur di kiri bawah tabel (cesium, Cs) memiliki energi ionisasi pertama yang terkecil dan unsur yang terkanan dan teratas (helium, He) adalah yang terbesar. Dapat dipahami bahwa unsur alkali umumnya memiliki energi ionisasi terendah sebab unsur-unsur ini akan terstabilkan dengan pengeluaran satu elektron terluar untuk mencapai konfigurasi gas mulia.

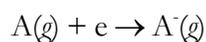
Unsur-unsur gas mulia memiliki struktur elektronik yang stabil, dan dengan demikian energi ionisasinya terbesar. Walaupun energi ionisasi meningkat hampir secara monoton dari logam alkali sampai gas mulia, ada penurunan di beberapa tempat, seperti antara nitrogen N dan oksigen O, serta antara fosfor *p* dan belerang S. Nilai energi ionisasi pertama diberikan di Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Parameter elektronik atom (eV). *I*: energi ionisasi pertama, *A*: afinitas elektron, χ : keelektronegativan (Mulliken).

atom	<i>I</i>	<i>A</i>	χ	atom	<i>I</i>	<i>A</i>	χ	atom	<i>I</i>	<i>A</i>	χ
H	13.60	0.75	7.18	Cr	6.77	0.67	3.72	Cd	8.99		
He	24.59			Mn	7.44			In	5.79	0.30	3.10
Li	5.39	0.62	3.01	Fe	7.90	0.15	4.03	Sn	7.34	1.11	4.23
Be	9.32			Co	7.88	0.66	4.27	Sb	8.64	1.07	4.86
B	8.30	0.28	4.29	Ni	7.64	1.16	4.40	Te	9.01	1.97	5.49
C	11.26	1.27	6.27	Cu	7.73	1.24	4.48	I	10.45	3.06	6.76
N	14.53			Zn	9.99			Xe	12.13		
O	13.62	1.46	7.54	Ga	6.00	0.30	3.20	Cs	3.89	0.47	2.18
F	17.42	3.40	10.41	Ge	7.90	1.23	4.61	Ba	5.21	0.15	2.68
Ne	21.56			As	9.82	0.81	5.31	La	5.58	0.50	3.09
Na	5.14	0.55	2.85	Se	9.75	2.02	5.89	Hf	6.83	0.00	3.42
Mg	7.65			Br	11.81	3.36	7.59	Ta	7.89	0.32	4.11
Al	5.99	0.44	3.22	Kr	14.00			W	7.98	0.82	4.40
Si	8.15	1.39	4.77	Rb	4.18	0.49	2.34	Re	7.88	0.15	0.40
P	10.49	0.75	5.62	Sr	5.69	0.11	2.90	Os	8.70	1.10	4.90
S	10.36	2.08	6.22	Y	6.22	0.31	3.27	Ir	9.10	1.60	5.40
Cl	12.97	3.61	8.29	Zr	6.63	0.43	3.53	Pt	9.00	2.13	5.61
Ar	15.76			Nb	6.76	0.89	3.83	Au	9.23	2.31	5.77
K	4.34	0.50	2.42	Mo	7.09	0.75	3.92	Hg	10.44		
Ca	6.11	0.02	3.07	Ru	7.36	1.05	4.26	Tl	6.11	0.20	3.16
Sc	6.56	0.19	3.38	Rh	7.46	1.14	4.30	Pb	7.42	0.36	3.89
Ti	6.83	0.08	3.45	Pd	8.34	0.56	4.45	Bi	7.29	0.95	4.12
V	6.75	0.53	3.64	Ag	7.58	1.30	4.44				

c Afinitas elektron

Afinitas elektron adalah negatif entalpi penangkapan elektron oleh atom dalam fasa gas, sebagaimana ditunjukkan dalam persamaan berikut dan dilambangkan dengan *A* ($= -\Delta H_g$) (Tabel 2-5).



Afinitas elektron dapat dianggap entalpi ionisasi anion. Karena atom halogen mencapai konfigurasi elektron gas mulia bila satu elektron ditambahkan, afinitas elektron halogen bernilai besar.

d Ke-elektronegativan

Ke-elektronegativan adalah salah satu parameter atom paling fundamental yang mengungkapkan secara numerik kecenderungan atom untuk menarik elektron dalam molekul. Kelektronegativan sangat bermanfaat untuk menjelaskan perbedaan dalam ikatan, struktur dan reaksi dari sudut pandang sifat atom. Berbagai cara telah diajukan untuk menjelaskan dasar teori kekuatan tarikan elektron, dan berbagai studi masih aktif dilakukan untuk mencari nilai numerik dari ke-elektronegativan. Skala Pauling, dikenalkan pertama kali tahun 1932, masih merupakan skala yang paling sering digunakan, dan nilai-nilai yang didapatkan dengan cara lain dijustifikasi bila nilainya dekat dengan skala Pauling. L. Pauling mendefinisikan ke-elektrogenativan sebagai besaran kuantitatif karakter ionik ikatan. Awalnya persamaan berikut diusulkan untuk mendefinisikan karakter ionik ikatan antara A dan B.

$$\Delta = D(AB) - \frac{1}{2}(D(AA) + D(BB))$$

D adalah energi ikatan kovalen. Namun, kemudian diamati Δ tidak selalu positif, dan Pauling memodifikasi definisinya dengan:

$$\Delta = D(AB) - \sqrt{D(AA) \times D(BB)}$$

dan meredefinisikan karakter ionik ikatan A-B. Lebih lanjut, ke-elektronegativan χ didefinisikan dengan cara agar perbedaan ke-elektronegativam atom A dan B sebanding dengan akar kuadrat karakter ion. Di sini, koefisien 0.208 ditentukan agar keelektronegativan H 2.1 bila energi ikatan dinyatakan dalam satuan kkal mol⁻¹.

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208\sqrt{\Delta}$$

Karena ke-elektronegativan Pauling meningkat dengan kenaikan bilangan oksidasi atom, nilai-nilai ini berhubungan dengan bilangan oksidasi tertinggi masing-masing unsur. Kelektronegativan yang dihitung dengan nilai-nilai energi ikatan yang terbaru diberikan dalam Tabel 2.6.

Tabel 2.6 Ke-elektronegativan Pauling.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	H 2.2								
2	Li 0.98	Be 1.57							
3	Na 0.93	Mg 1.31							
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28
6	Cs 0.79	Ba 0.89	Lantanida	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Aktinida						

10	11	12	13	14	15	16	17	18
								He
			B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
			Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
Ni 1.91	Cu 2.0	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.0
Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.6
Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn

A. L. Allred dan E. G. Rochow mendefinisikan ke-elektronegativan sebagai medan listrik di permukaan atom Z_{eff}/r^2 . Mereka menambahkan konstanta untuk membuat keelektronegativan mereka χ_{AR} sedekat mungkin dengan nilai Pauling dengan menggunakan r adalah jari-jari ikatan kovalen atom.

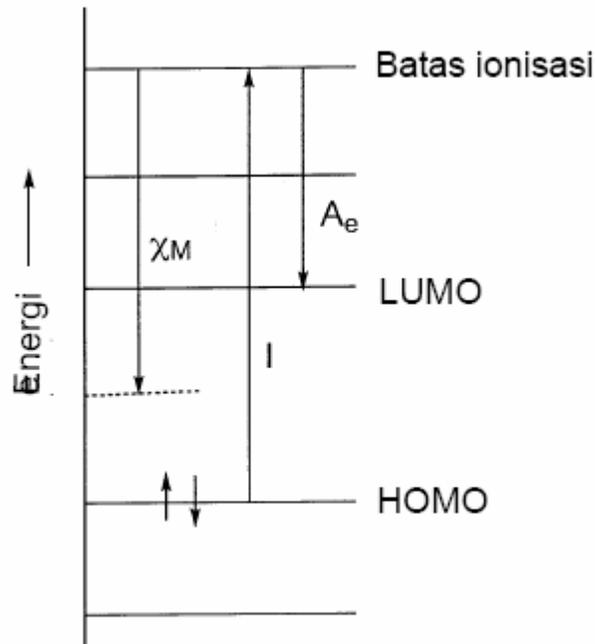
$$\chi_{AR} = 0.74 + 0.36 \frac{Z_{eff}}{r^2}$$

Nampak hasilnya adalah unsur-unsur dengan jari-jari kovalen yang kecil dan muatan inti efektif yang besar memiliki ke-elektronegativan yang besar (Tabel 2-6).

R. Mulliken mendefinisikan ke-elektronegativan χ_M sebagai rata-rata energi ionisasi I dan afinitas elektron A sebagai berikut (Gambar 2.14).

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + A)$$

Karena energi ionisasi adalah energi eksitasi elektronik dari HOMO dan afinitas elektron adalah energi penambahan elektron ke LUMO (lihat bagian 2.3 (e)), dalam definisi ini ke-elektronegativan dapat juga disebut rata-rata tingkat energi HOMO dan LUMO. Unsur-unsur yang sukar diionisasi dan mudah menarik elektron memiliki nilai ke-elektronegativan yang besar. Walaupun ke-elektronegativan didefinisikan dengan keadaan valensi dalam molekul dan memiliki dimensi energi, hasil yang diperoleh dianggap bilangan tak berdimensi (Tabel 2-5).



Gambar 2.14 Ke-elektronegativan Mulliken.

Walaupun definisi Mulliken jelas sebab berhubungan langsung dengan orbital atom, biasanya nilai ke-elektronegativan Pauling atau Allred-Rochow yang digunakan. Karena nilai-nilai ini tidak terlalu banyak berbeda, ke-elektronegativan Pauling biasanya cukup bila dipilih salah satu. Nilai ke-elektronegativan berubah tidak hanya dengan perubahan definisi, tetapi juga sangat dipengaruhi oleh keadaan ikatan atom, dan nilai-nilai itu harus digunakan dengan hati-hati. Ke-elektronegativan atom-atom penyusun adalah besaran yang sangat penting untuk menjelaskan ikatan, struktur dan reaksi senyawa. Oleh karena itu, kimiawan teori selalu berusaha untuk memperluas dasar parameter ini.

Latihan 2.4 Deskripsikan kecenderungan numerik ke-elektronegativan unsur-unsur dalam tabel periodik.

[Jawab] Ke-elektronegativan meningkat ke kanan dan menurun ke bawah dalam tabel periodik. Dengan demikian, ke-elektronegativan Cs adalah yang terendah, sementara *f* yang tertinggi.

e Orbital molekul

Fungsi gelombang elektron dalam suatu atom disebut orbital atom. Karena kebolehjadian menemukan elektron dalam orbital molekul sebanding dengan kuadrat fungsi gelombang, peta elektron nampak seperti fungsi gelombang. Suatu fungsi gelombang mempunyai daerah beramplitudo positif dan negatif yang disebut cuping (*lobes*). Tumpang tindih cuping positif dengan positif atau negatif dengan negatif dalam molekul akan memperkuat satu sama lain membentuk ikatan, tetapi cuping positif dengan negatif akan meniadakan satu sama lain tidak membentuk ikatan. Besarnya efek interferensi ini mempengaruhi besarnya integral tumpang tindih dalam kimia kuantum.

Dalam pembentukan molekul, orbital atom bertumpang tindih menghasilkan **orbital molekul** yakni fungsi gelombang elektron dalam molekul. Jumlah orbital molekul adalah jumlah atom dan orbital molekul ini diklasifikasikan menjadi orbital molekul **ikatan**, **non-ikatan**, atau **antiikatan** sesuai dengan besarnya partisipasi orbital itu dalam ikatan antar atom. Kondisi pembentukan orbital molekul ikatan adalah sebagai berikut.

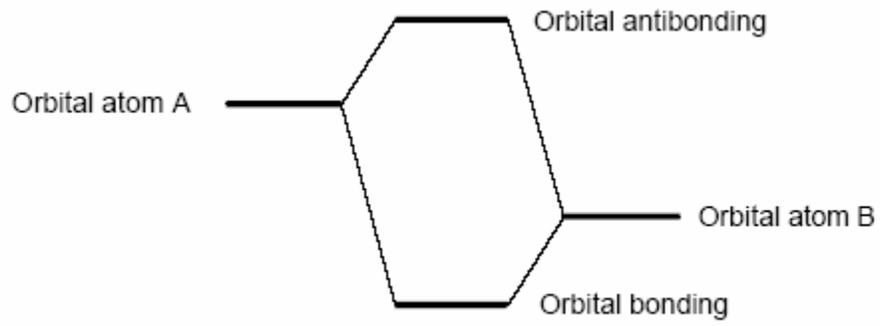
[Syarat pembentukan orbital molekul ikatan]

- (1) Cuping orbital atom penyusunnya cocok untuk tumpang tindih.

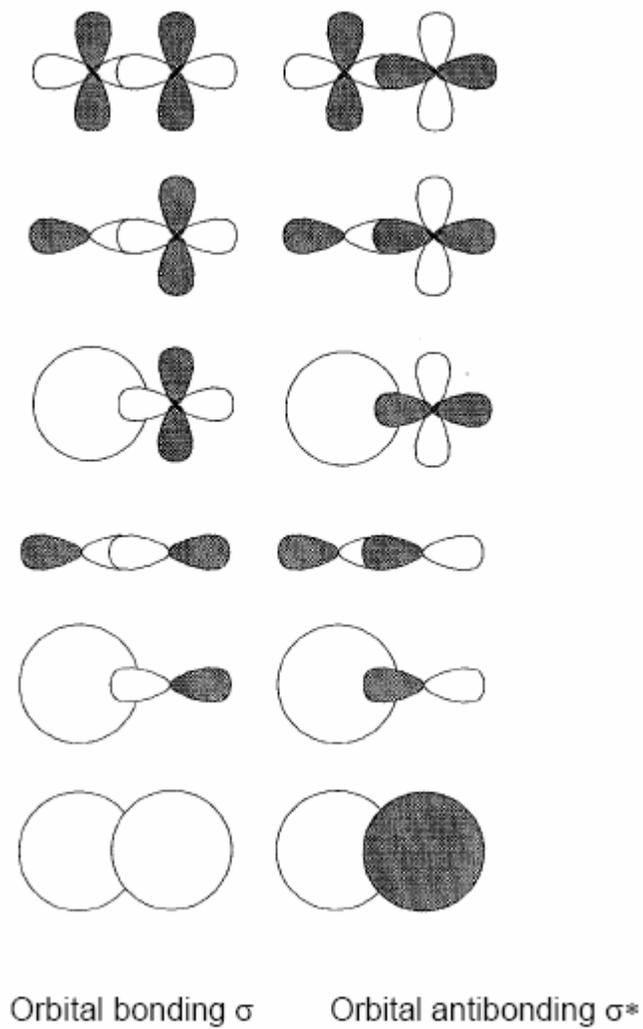
- (2) Tanda positif atau negatif cuping yang bertumpang tindih sama.
- (3) Tingkat energi orbital-orbital atomnya dekat.

Kasus paling sederhana adalah orbital molekul yang dibentuk dari orbital atom A dan B dan akan dijelaskan di sini. Orbital molekul ikatan dibentuk antara A dan B bila syarat-syarat di atas dipenuhi, tetapi bila tanda salah satu orbital atom dibalik, syarat ke-2 tidak dipenuhi dan orbital molekul anti ikatan yang memiliki cuping yang bertumpang tindih dengan tanda berlawanan yang akan dihasilkan (Gambar 2.15). Tingkat energi orbital molekul ikatan lebih rendah, sementara tingkat energi orbital molekul anti ikatan lebih tinggi dari tingkat energi orbital atom penyusunnya. Semakin besar selisih energi orbital ikatan dan anti ikatan, semakin kuat ikatan. Bila tidak ada interaksi ikatan dan anti ikatan antara A dan B, orbital molekul yang dihasilkan adalah orbital non ikatan. Elektron menempati orbital molekul dari energi terendah ke energi yang tertinggi. Orbital molekul terisi dan berenergi tertinggi disebut **HOMO** (*highest occupied molecular orbital*) dan orbital molekul kosong berenergi terendah disebut **LUMO** (*lowest unoccupied molecular orbital*). Ken'ichi Fukui (pemenang Nobel 1981) menamakan orbital-orbital ini **orbital-orbital terdepan** (*frontier*).

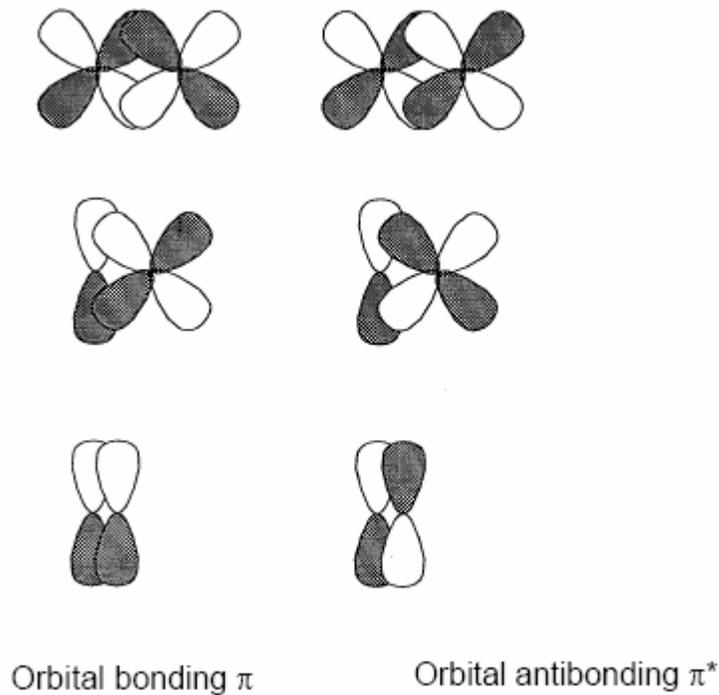
Dua atau lebih orbital molekul yang berenergi sama disebut orbital terdegenerasi (*degenerate*). Simbol orbital yang tidak terdegenerasi adalah a atau b, yang terdegenerasi ganda e, dan yang terdegenerasi rangkap tiga t. Simbol g (*gerade*) ditambahkan sebagai akhiran pada orbital yang sentrosimetrik dan u (*ungerade*) pada orbital yang berubah tanda dengan inversi di titik pusat inversi. Bilangan sebelum simbol simetri digunakan dalam urutan energi untuk membedakan orbital yang sama degenarasinya. Selain itu, orbital-orbital itu dinamakan **sigma** (σ) atau **pi** (π) sesuai dengan karakter orbitalnya. Suatu orbital sigma mempunyai simetri rotasi sekeliling sumbu ikatan, dan orbital pi memiliki bidang simpul. Oleh karena itu, ikatan sigma dibentuk oleh tumpang tindih orbital s-s, p-p, s-d, p-d, dan d-d (Gambar 2.16) dan ikatan pi dibentuk oleh tumpang tindih orbital p-p, p-d, dan d-d (Gambar 2.17).



Gambar 2.15 Pembentukan orbital molekul.



Gambar 2.16 Orbital molekul σ .



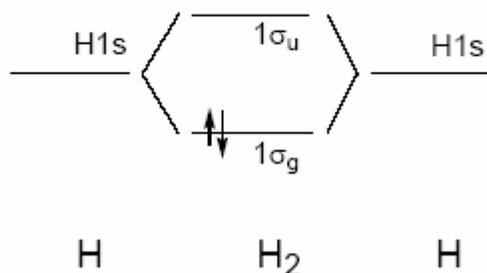
Gambar 2.17 Orbital molekul π .

Bila dua fungsi gelombang dari dua atom dinyatakan dengan φ_A dan φ_B , orbital molekul adalah kombinasi linear orbital atom (*linear combination of the atomic orbitals* (LCAO)) diungkapkan sebagai

$$\psi = C_A\varphi_A + C_B\varphi_B$$

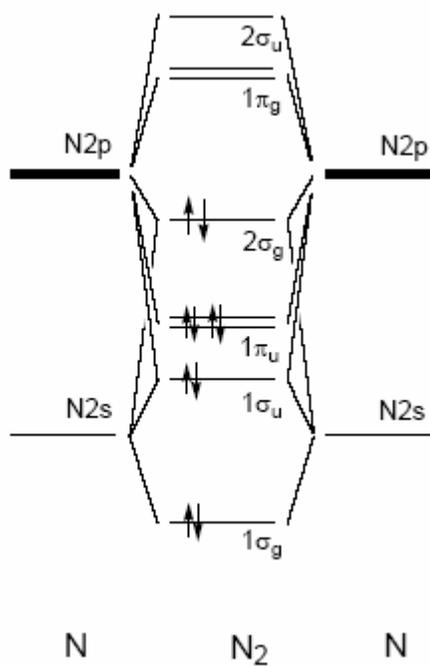
hanya orbital-orbital atom kulit elektron valensi yang digunakan dalam metoda orbital molekul sederhana. Pembentukan orbital molekul diilustrasikan di bawah ini untuk kasus sederhana molekul dua atom. Semua tingkat di bawah HOMO terisi dan semua tingkat di atas LUMO kosong.

Dalam molekul hidrogen, H_2 , tumpang tindih orbital $1s$ masing-masing atom hidrogen membentuk orbital ikatan σ_g bila cupingnya mempunyai tanda yang sama dan antiikatan σ_u bila bertanda berlawanan, dan dua elektron mengisi orbital ikatan σ_g (Gambar 2.18).

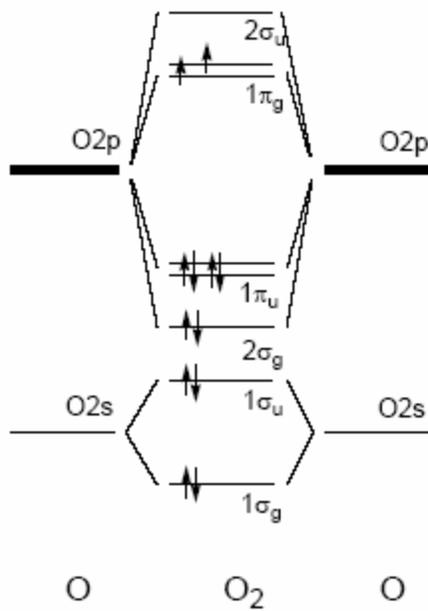


Gambar 2.18 Orbital molekul H₂. Tanda panah mengindikasikan spin elektronnya.

Dalam molekul dua atom periode dua, dari litium Li₂ sampai flourin F₂, bila sumbu z adalah sumbu ikatan, $1\sigma_g$ dan $1\sigma_u$ dibentuk oleh tumpang tindih orbital $2s$ dan $2\sigma_g$ dan $2\sigma_u$ dari orbital $2p_z$ dan $1\pi_u$ dan $1\pi_g$ dari $2p_x$ dan $2p_y$. Tingkat energi orbital molekul dari Li₂ sampai N₂ tersusun dalam urutan $1\sigma_g < 1\sigma_u < 1\pi_u < 2\sigma_g < 1\pi_g < 2\sigma_u$ dan elektron menempati tingkat-tingkat ini berturut-turut dari dasar. Contoh untuk molekul N₂ dengan 10 elektron valensi ditunjukkan di Gambar 2.19. Karena urutan orbital agak berbeda di O₂ dan F₂, yakni orbital $2\sigma_g$ lebih rendah dari $1\pi_p$, orbital molekul untuk O₂, diilustrasikan di Gambar 2.20. Elektron ke-11 dan 12 akan mengisi orbital $1\pi_g$ yang terdegenerasi dalam keadaan dasar dan spinnya paralel sesuai **aturan Hund** dan oleh karena itu oksigen memiliki dua elektron tidak berpasangan.



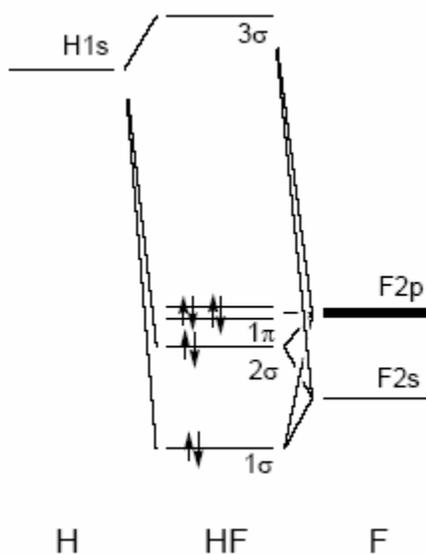
Gambar 2.19 Orbital molekul N₂.



Gambar 2.20 Orbital molekul O₂.

Orbital molekul dua atom yang berbeda dibentuk dengan tumpang tindih orbital atom yang tingkat energinya berbeda. Tingkat energi atom yang lebih elektronegatif umumnya lebih rendah, dan orbital molekul lebih dekat sifatnya pada orbital atom yang tingkat energinya lebih dekat. Oleh karena itu, orbital ikatan mempunyai karakter atom dengan ke-elektronegativan lebih besar, dan orbital anti ikatan mempunyai karakter atom dengan ke-elektronegativan lebih kecil.

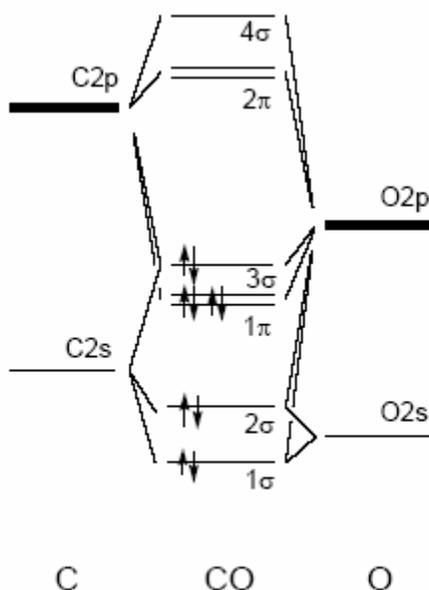
Misalnya, lima orbital molekul dalam hidrogen fluorida, HF, dibentuk dari orbital $1s$ hidrogen dan orbital $2s$ dan $2p$ fluor, sebagaimana diperlihatkan dalam Gambar 2.21. Orbital ikatan 1σ mempunyai karakter fluorin, dan orbital 3σ anti ikatan memiliki karakter $1s$ hidrogen. Karena hidrogen hanya memiliki satu orbital $1s$, tumpang tindih dengan orbital $2p$ fluor dengan karakter π tidak efektif, dan orbital $2p$ fluor menjadi orbital nonikatan. Karena HF memiliki delapan elektron valensi, orbital nonikatan ini menjadi HOMO.



Gambar 2.21 Orbital molekul HF.

Dalam karbon monoksida, CO, karbon dan oksigen memiliki orbital $2s$ dan $2p$ yang menghasilkan baik ikatan sigma dan pi, dan ikatan rangkap tiga dibentuk antar atomnya. Walaupun 8 orbital molekulnya dalam kasus ini secara kualitatif sama dengan yang dimiliki molekul yang isoelektronik yakni N_2 dan 10 elektron menempati orbital sampai 3σ , tingkat energi setiap orbital berbeda dari tingkat energi molekul nitrogen. Orbital ikatan 1σ memiliki karakter $2s$ oksigen sebab oksigen

memiliki ke-elektronegativan lebih besar. Orbital antiikatan 2π dan 4σ memiliki karakter $2p$ karbon (Gambar 2.22).



Gambar 2.22 Orbital molekul CO.

Orde ikatan antar atom adalah separuh dari jumlah elektron yang ada di orbital ikatan dikurangi dengan jumlah yang ada di orbital anti ikatan. Misalnya, dalam N_2 atau CO, orde ikatannya adalah $1/2(8 - 2) = 3$ dan nilai ini konsisten dengan struktur Lewisnya.

Latihan 2.5 Mengapa orbital atom oksigen dalam orbital molekul CO, lebih rendah dari orbital atom karbon?

[Jawab] Sebab ke-elektronegativan oksigen lebih besar dari ke-elektronegativan karbon.

Soal

2.1 Dengan menggunakan persamaan Pauling, hitung ke-elektronegativan khlorin dari energi ikatan molekul H_2 (432 kJ.mol^{-1}), khlorin Cl_2 (239 kJ.mol^{-1}), dan hidrogen khlorida HCl (428 kJ.mol^{-1}) dan ke-elektronegativan hidrogen ($\chi = 2.1$).

2.2 Mengapa tingkat energi $\sigma_g < \sigma_u$ dalam orbital dengan karakter sigma dan $\pi_u < \pi_g$ dalam orbital dengan karakter pi dalam orbital molekul N_2 maupun O_2 ?

Teori besar dan evaluasi

Teori elektron valensi Lewis mengusulkan bahwa ikatan kovalen dibentuk dengan pasangan elektron dan bahwa ada delapan elektron valensi di sekitar setiap atom. Teori ini merupakan konsep yang sangat penting yang memungkinkan kita memahami ikatan antar unsur-unsur golongan utama. Namun, teori ini tidak ditempatkan cukup tinggi untuk memungkinkan Lewis dianugerahi hadiah Nobel. Salah satu alasan nampaknya adalah, di tanah kelahiran Lewis, US, teori ini diabaikan; dan pemenang Nobel, Langmuir mengembangkan teori ini, yang kemudian dikenal dengan teori Lewis-Langmuir. N. Bohr, fisikawan ternama yang memiliki pengaruh besar pada pemilihan pemenang Nobel, mengevaluasi teori adsorpsi Langmuir lebih tinggi, yang menyarankan bahwa fisikawan menganggap teori Lewis terlalu sederhana.

Ada juga cerita yang mirip tentang teori keadaan transisi H. Eyring. Fisikawan dan kimiawan teori, yang menyukai penanganan matematis fenomena kimia, menganggap teori Eyring terlalu sederhana. Dengan alasan ini, konsep yang paling penting dalam kinetika kimia tidak dipertimbangkan untuk mendapatkan hadiah Nobel. Ini adalah episode dalam sejarah kimia yang mengingatkan kita pada komentar R. Hoffmann, yang menyatakan konsep sederhana lebih penting dari teori yang secara matematik sangat rumit sehingga menjerumuskan.

3 Reaksi Anorganik

Reaksi anorganik dapat dideskripsikan dengan konsep redoks atau asam basa. Termodinamika dan elektrokimia sangat erat kaitannya dengan analisis reaksi redoks dan asam basa. Walaupun nampaknya teori termodinamika dan elektrokimia dideskripsikan dengan sejumlah persamaan dan rumus yang rumit, hanya beberapa persamaan dan parameter yang diperlukan untuk pemahaman yang layak. Pemahaman yang baik tentang tanda dan kecenderungan parameter dalam persamaan-persamaan penting ini akan sangat membantu pemahaman. Pemahaman lebih detail di luar bahasan di sini dapat diperoleh dengan memperluas konsep-konsep dasar ini.

3.1 Termodinamika

Parameter termodinamika untuk perubahan keadaan diperlukan untuk mendeskripsikan ikatan kimia, struktur dan reaksi. Hal ini juga berlaku dalam kimia anorganik, dan konsep paling penting dalam termodinamika dipaparkan di bagian ini. Pengetahuan termodinamika sederhana sangat bermanfaat untuk memutuskan apakah struktur suatu senyawa akan stabil, kemungkinan kespontanan reaksi, perhitungan kalor reaksi, penentuan mekanisme reaksi dan pemahaman elektrokimia.

Entalpi Karena entalpi adalah kandungan kalor sistem dalam tekanan tetap, perubahan ΔH bernilai negatif untuk reaksi eksoterm, dan positif untuk reaksi endoterm. Entalpi reaksi standar, ΔH^0 , adalah perubahan entalpi dari 1 mol reaktan dan produk pada keadaan standar (105 Pa dan 298.15 K). **Entalpi pembentukan standar**, ΔH_f^0 , suatu senyawa adalah entalpi reaksi standar untuk pembentukan senyawa dari unsur-unsurnya. Karena entalpi adalah fungsi keadaan, entalpi reaksi standar dihitung dengan mendefinisikan entalpi pembentukan zat sederhana (unsur) bernilai nol. Dengan demikian:

$$\Delta H^0 = \sum_n \Delta H_f^0(\text{produk}) - \sum_n \Delta H_f^0(\text{reaktan})$$

Entropi Entropi adalah fungsi keadaan, dan merupakan kriteria yang menentukan apakah suatu keadaan dapat dicapai dengan spontan dari keadaan lain. Hukum ke-2 termodinamika menyatakan bahwa entropi, S , sistem yang terisolasi dalam proses spontan meningkat. Dinyatakan secara matematis

$$\Delta S > 0$$

Proses yang secara termodinamika ireversibel akan menghasilkan entropi. Entropi berkaitan dengan ketidakteraturan sistem dalam termodinamika statistik, menurut persamaan:

$$S = k \ln W.$$

k adalah tetapan Boltzmann, dan W adalah jumlah susunan atom atau molekul dalam sistem dengan energi yang sama, dan berhubungan dengan besarnya ketidakteraturan. Dengan meningkatnya entropi, meningkat pula ketidakteraturan sistem.

Energi bebas Gibbs Kuantitas ini didefinisikan dengan:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

reaksi spontan terjadi bila energi Gibbs reaksi pada suhu dan tekanan tetap negatif. Perubahan energi bebas Gibbs standar berhubungan dengan tetapan kesetimbangan reaksi $A = B$ melalui:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

K bernilai lebih besar dari 1 bila ΔG^0 negatif, dan reaksi berlangsung spontan ke kanan.

3.2 Elektrokimia

Keadaan standar didefinisikan sebagai keadaan pada 25 °C (298.15 K), pada keaktifan satu untuk semua zat dalam sel elektrokimia pada sel dengan arus nol pada tekanan 1 bar (105 Pa). Untuk reaksi yang melibatkan ion H^+ , keadaan standar adalah $pH = 0$ (sekitar konsentrasi asam 1 molar). Dalam kasus elektrode hidrogen digunakan sebagai potensial elektrode standar, gas hidrogen 1 atm ($a_{H_2} = 1$) dikontakkan perlahan dengan elektroda platinum-hitam yang dibenamkan dalam larutan asam kuat dengan keaktifan, $a_{H^+} = 1$. Potentialnya diungkapkan sebagai:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}$$

dan menurut definisi $E^0 = 0$ dalam keadaan standar. Elektroda hidrogen dalam keadaan standar disebut sebagai **elektrode hidrogen standar** atau NHE. Walaupun potensial reduksi biasanya diungkapkan dengan rujukan NHE standar, elektrode hidrogen sukar ditangani. Oleh karena itu **elektrode kalomel jenuh** atau Ag/AgCl digunakan sebagai elektroda rujukan untuk pengukuran elektrokimia sehari-hari dan potensial percobaan diukur terhadap elektroda ini atau dikonversi

pada nilai NHE. Bila nilai NHE diset menjadi 0, nilai SCE 0.242 V, dan Ag/AgCl adalah 0.199 V.

Reaksi redoks terjadi hanya bila pasangan redoks ada dan reaktannya dapat berupa oksidator atau reduktor bergantung pasangan reaksinya. Kemampuan relatif redoksnya dapat diungkapkan secara numerik dengan memberikan potensial reduksi setengah reaksinya, E^0 (Tabel 3.1). Perubahan energi bebas reaksi berhubungan dengan E^0 ,

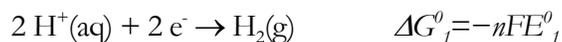
$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

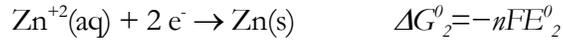
n adalah jumlah elektron yang diserahterimakan dan f adalah konstanta Faraday, 96500 C.mol⁻¹.

Tabel 3.1 Potensial reduksi standar pada 25 °C.

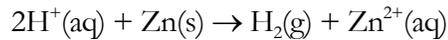
pasangan	E^0 / V
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.77
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.72
$MnO_2^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.09
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	+0.15
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04

Misalnya, untuk dua reaksi





Tidak berlangsung bebas, tetapi bila $\text{H}^{+}(\text{aq})$ dan $\text{Zn}(\text{s})$ ada, reaksi redoks akan berlangsung. Persamaan yang menyatakan reaksi yang berlangsung didapat bila reaksi ke-2 dikurangi dengan persamaan reaksi pertama



Perubahan energi bebas reaksi redoks keseluruhan adalah selisih perubahan energi masing-masing setengah reaksi.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} - \Delta G_2^{\circ}$$

Karena setengah sel pada dasarnya hanya imajiner dan umumnya digunakan sebagai pasangan, perubahan energi bebas ΔG_1° untuk H^{+} diset 0. Dalam hal ini karena didapat hasil percobaan ΔG° sebesar -147 kJ, maka ΔG_2° bernilai 147 kJ. Potensial E° yang berkaitan dengan ΔG° setengah reaksi disebut **potensial reduksi standar**.

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF}$$

Maka

$$E^{\circ}(\text{H}^{+}, \text{H}_2) = 0 \text{ (sesuai definisi)}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = \frac{-147 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}} = -0.76 \text{ V}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C.V}$$

Potensial standar berbagai setengah reaksi ditentukan dengan menggunakan prosedur yang mirip dengan yang disebutkan tadi (Tabel 3.1). E° reaksi redoks dapat dihitung dengan mengkombinasikan E° setengah reaksi ini.

Bila E° reaksi redoks positif, ΔG° bernilai negatif dan reaksi berlangsung spontan. Akibatnya selain menggunakan perubahan energi bebas potensial reduksi juga dapat digunakan untuk menentukan kespontanan reaksi. Semakin besar potensial reduksi semakin kuat kemampuan

oksidasinya. Nilai positif atau negatif berdasarkan nilai potensial reduksi proton adalah 0, dan harus dipahami bahwa nilai positif tidak harus berarti mengoksidasi, dan nilai negatif bukan berarti mereduksi. Deretan yang disusun berdasarkan kekuatan redoks disebut **deret elektrokimia**.

3.3 Oksidasi reduksi

a Bilangan oksidasi

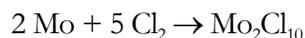
Bilangan oksidasi adalah muatan formal atom dalam suatu molekul atau dalam ion yang dialokasikan sedemikian sehingga atom yang ke-elektronegativannya lebih rendah mempunyai muatan positif. Karena muatan listrik tidak berbeda dalam hal molekul yang terdiri atas atom yang sama, bilangan oksidasi atom adalah kuosien muatan listrik netto dibagi jumlah atom. Dalam kasus ion atau molekul mengandung atom yang berbeda, atom dengan ke-elektronegativan lebih besar dapat dianggap anion dan yang lebih kecil dianggap kation. Misalnya, nitrogen berbilangan oksidasi 0 dalam N_2 ; oksigen berbilangan oksidasi -1 dalam O_2^{2-} ; dalam NO_2 nitrogen +4 and oxygen -2; tetapi dalam NH_3 nitrogen -3 dan hidrogen +1. Jadi, bilangan oksidasi dapat berbeda untuk atom yang sama yang digabungkan dengan pasangan yang berbeda dan atom dikatakan memiliki muatan formal yang sama nilainya dengan bilangan oksidasinya. Walaupun harga nilai muatan formal ini tidak mengungkapkan muatan sebenarnya, namun nilai ini sangat memudahkan untuk untuk menghitung elektron valensi dan dalam menangani reaksi redoks.

Latihan 3.1 Halogen manakah yang memiliki kekuatan oksidasi terbesar?

[Jawab] Karena potensial reduksi fluor tertinggi, maka kekuatan oksidasinya terbesar.

b Reaksi redoks

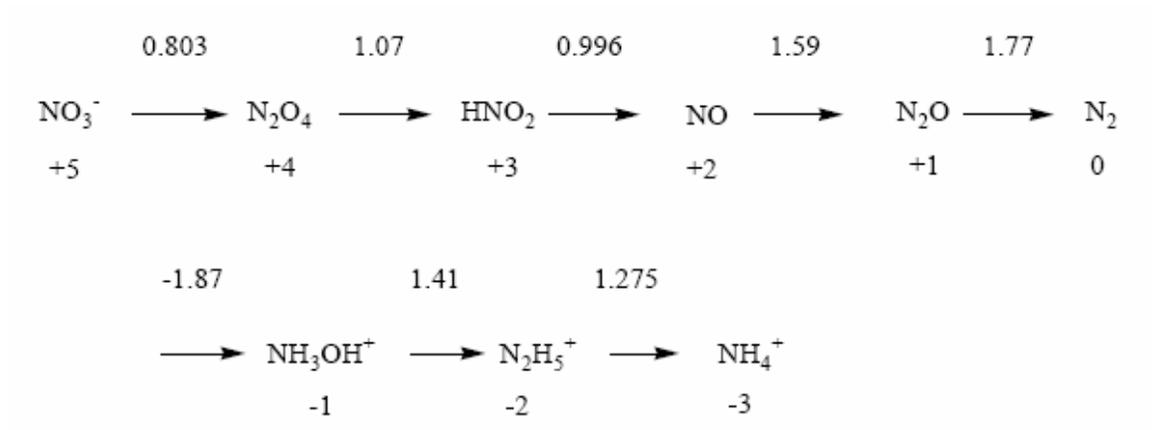
Awalnya, oksidasi berarti pembentukan oksida dari unsurnya atau pembentukan senyawa dengan mereaksikannya dengan oksigen, dan reduksi adalah kebalikan oksidasi. Definisi **reduksi** saat ini adalah reaksi yang menangkap elektron, dan **oksidasi** adalah reaksi yang membebaskan elektron. Oleh karena itu, suatu pereaksi yang memberikan elektron disebut **reduktor** dan yang menangkap elektron **oksidator**. Akibat reaksi redoks, reduktor mengalami oksidasi dan oksidator mengalami reduksi. Contohnya, dalam reaksi antara logam molibdenum dan gas khlor membentuk molibdenum pentakhlorida,



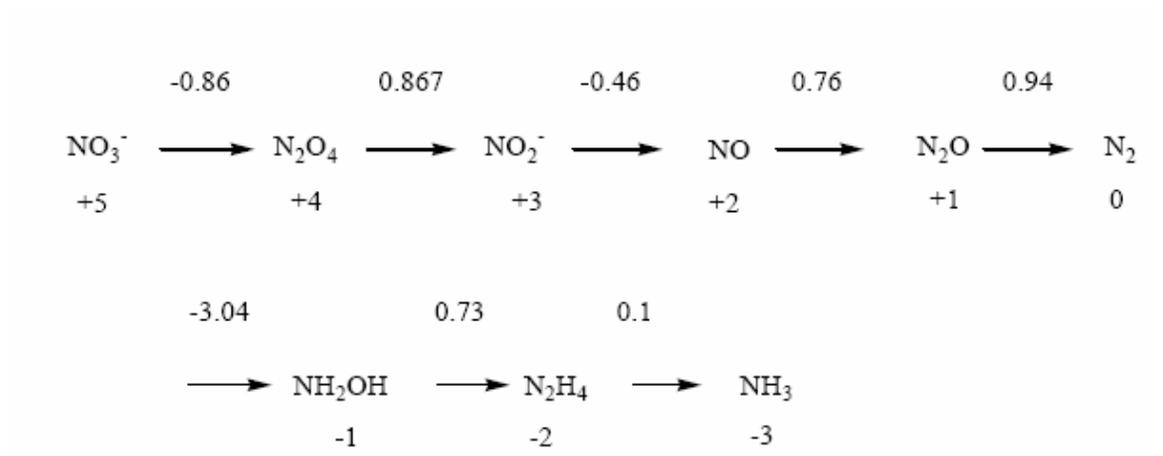
molibdenum adalah reduktor dan berubah bilangan oksidasinya dari 0 menjadi +5 dan khlor adalah oksidator dan berubah bilangan oksidasinya dari 0 ke -1.

c Diagram Latimer

Diagram Latimer adalah diagram dengan spesi kimia berbilangan oksidasi tertinggi ditempatkan di paling kiri dan serangkaian spesi dari atom yang sama disusun ke kanan sesuai dengan penurunan bilangan oksidasi, dan potensial reduksi standar (V) ditulis di atas garis yang menghubungkan setiap keadaan. Diagram ini adalah cara mudah untuk mendiskusikan reaksi redoks. Karena potensial reduksi akan berbeda dalam larutan asam dan basa, diperlukan diagram yang berbeda bergantung pada pH larutan. Dengan mengambil contoh deretan oksida dan hidrida nitrogen dalam larutan asam sebagai contoh



yang dalam basa diagramnya menjadi:



Sifat aditif fungsi keadaan ΔG^0 dapat digunakan untuk menghitung potensial reduksi standar antar bilangan oksidasi yang berjauhan.

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

$$-(n_1 + n_2)FE^0 = -n_1FE_1^0 - n_2FE_2^0$$

Perubahan energi bebas dan potensial reduksi keadaan yang terdekat adalah $\Delta G_1^0, E_1^0, \Delta G_2^0, E_2^0$ dan jumlah elektron yang diserahterimakan adalah n_1 dan n_2 . Sehingga

$$E = \frac{n_1FE_1^0 + n_2FE_2^0}{(n_1 + n_2)}$$

Misalnya untuk reduksi NO_3^- menjadi HNO_2 dua elektron diserahterimakan untuk membentuk HNO_2 melalui N_2O_4 dan potensialnya menjadi:

$$E^0 = \frac{0.803 + 1.07}{2} = 0.94$$

Latihan 3.2 Hitung potensial reduksi NO_3^- menjadi NO_2^- dalam larutan basa.

[Jawab] $E^0 = \frac{-0.86 + 0.867}{2} = 0.004$

Akhir-akhir ini, bila senyawa anorganik baru disintesis, sifat redoksnya dipelajari, biasanya dengan pengukuran elektrokimia. **Voltametri siklis** adalah teknik yang dipilih karena kesederhanaannya. Teknik ini meliputi pengukuran potensial, jumlah elektron yang ditransfer, kereversibelannya, dsb. Biasanya cukup baik untuk menganggap potensial oksidasi berkaitan dengan tingkat energi HOMO, sebab oksidasi biasanya mengambil elektron dari HOMO dan potensial reduksi berkaitan dengan tingkat LUMO sebab reduksi menambahkan elektron ke LUMO. Namun, berbagai faktor, seperti pengaruh pelarut, harus diperhatikan dalam diskusi kuantitatif proses redoks.

3.4 Asam basa

Definisi asam basa telah berubah dengan waktu. Hal ini bukan masalah definisi yang ketinggalan zaman, namun lebih karena kemudahan menerapkan konsep untuk masalah kimia yang khusus.

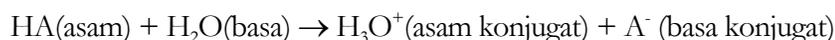
Oleh karena itu, mengurutkan kekuatan asam basa juga bergantung pada definisi asam basa yang digunakan.

a Asam basa Arrhenius

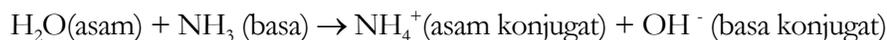
Di tahun 1884, Arrhenius mendefinisikan **asam** adalah zat yang menghasilkan H^+ dan **basa** adalah zat yang menghasilkan OH^- . Bila asam adalah HA dan basa BOH, maka $HA \rightarrow H^+ + A^-$ dan $BOH \rightarrow B^+ + OH^-$. Bila asam dan basa bereaksi akan dihasilkan air.

b Asam basa Bronsted Lowry

Dalam teori baru yang diusulkan tahun 1923 secara independen oleh Brønsted dan Lowry, asam didefinisikan sebagai molekul atau ion yang menghasilkan H^+ dan molekul atau ion yang menerima H^+ merupakan partner asam yakni basa. Basa tidak hanya molekul atau ion yang menghasilkan OH^- , tetapi yang menerima H^+ . Karena asam HA menghasilkan H^+ ke air dalam larutan dalam air dan menghasilkan **ion oksonium**, H_3O^+ , air juga merupakan basa menurut definisi ini.



Di sini H_3O^+ disebut **asam konjugat** dan A^- adalah **basa konjugat**. Namun, karena air juga memberikan H^+ ke amonia dan menghasilkan NH_4^+ , air juga merupakan asam, seperti diperlihatkan persamaan berikut:



Jadi air dapat berupa asam atau basa bergantung ko-reaktannya.

Walaupun definisi Bronsted Lowry tidak terlalu berbeda dengan definisi Arrhenius, definisi ini lebih luas manfaatnya karena dapat digunakan ke sistem asam-basa dalam pelarut non-air.

Latihan 3.3 Tuliskan rumus molekul asam nitrat, asam perklorat, asam sulfat dan asam fosfat sebagai asam okso lengkap dengan bilangan oksidasi atom pusatnya.

[Jawab] asam nitrat $(HO)N^{5+}O_2$, asam perklorat $(HO)Cl^{7+}O_3$, asam sulfat $(HO)_2S^{6+}O_2$, asam fosfat $(HO)_3P^{5+}O$.

Kekuatan asam

Suatu asam protonik akan memberikan H^+ ke air dan menghasilkan ion H_3O^+ . Kekuatan asam di larutan encer dalam pelarut air diperkirakan dari konstanta kesetimbangan K_a .

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Untuk kesetimbangan disosiasi: $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$

Namun biasanya lebih mudah untuk menggunakan:

$$pK_a = -\log K_a \text{ mirip dengan } pH = -\log [H_3O^+].$$

Asam dengan $pK_a < 0$ diklasifikasikan asam kuat, dan asam dengan $pK_a > 0$ diklasifikasikan asam lemah. Basa konjugasi dari asam kuat adalah basa lemah. Nilai pK_a beberapa jenis asam diberikan di Tabel 3.2.

Tabel 3.2 pK_a beberapa asam dalam larutan berpelarut air pada 25 °C.

Asam	pK_a
HF	3.17
HCl	-8*
HBr	-9*
HI	-10*
H_2CO_3	6.35
$HClO_4$	<0
HNO_3	<0
H_3PO_3	1.5
H_3PO_4	2.15
H_2SO_4	<0
CH_3COOH	4.56
C_6H_5COOH	4.00
NH_4^+	9.25
$C_5H_5NH^+$	5.25

* Nilai estimasi

Karena pelarut dapat juga menjadi asam atau basa, keasaman dan rentangnya bergantung pada pelarut yang melarutkan asamnya. Disosiasi sempurna asam yang lebih kuat dari H_3O^+ akan

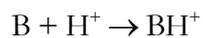
memberikan H^+ ke air, membentuk H_3O^+ dalam larutan berpelarut air. Misalnya, baik HBr dan HI terdisosiasi sempurna menjadi H_3O^+ , dan keasamannya mirip. Fenomena seperti ini disebut dengan **efek penyamarataan**, dan semua keasaman menjadi sama dengan H_3O^+ . Dalam pengukuran keasaman relatif asam kuat, diperlukan pelarut yang keaktifan H^+ lebih kecil dari keaktifan air, misalnya asam asetat dan etanol.

Asam biner halo HX, kecuali HF, adalah asam kuat. Walaupun konsentrasi H_3O^+ juga tinggi di larutan HF, ikatan hidrogen yang kuat antara F^- dibandingkan ikatan hidrogen yang sama di anion halida lain menurunkan keaktifan termodinamika H_3O^+ .

Keasaman asam okso, seperti asam fosfat, asam sulfat, asam nitrat, dan asam perklorat berkaitan dengan bilangan oksidasi P, S, N, dan Cl. Bila, asam okso H_nXO_m dinyatakan sebagai $(HO)XO_{m-n}$, muatan positif di X menjadi $(2m-n)$, dan keasaman akan menjadi lebih besar dengan meningkatnya bilangan ini. Besarnya bilangan ini sebanding dengan kemudahan disosiasi OH untuk menghasilkan proton. Keasaman asam okso tersebut adalah asam perklorat $(HO)ClO_3 >$ asam sulfat $(HO)_2SO_2 >$ asam nitrat $(HO)NO_2 >$ asam fosfat $(HO)_3PO$. Walaupun asam fosfat dapat ditulis $(HO)_3PO$, tapi asam fosfit bukan $(HO)_3P$ tetapi $(HO)_2HPO$, dan kekuatan asamnya mirip dengan asam sulfat.

Fungsi keasaman Hammett

Konsentrasi ion hidrogen dan pH bermakna hanya dalam larutan encer asam dalam pelarut air. Keasaman dalam larutan pekat dan pelarut non-air diukur dengan menggunakan **fungsi keasaman Hammett**. Fungsi ini memungkinkan pengukuran keasaman berbagai asam dalam pelarut non-air. Fungsi Keasaman Hammett dalam kesetimbangan



didefinisikan dengan $H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$

dalam larutan encer:

$$K_{BH^+} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

$$H_0 = -\log \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} = -\log[H^+] = pH$$

Asam dengan $-H_0$ lebih dari 6 disebut **superasam**. Asam ini 10^6 kali lebih kuat dari larutan asam kuat 1 molar. $-H_0$ untuk asam sulfat murni adalah 12.1, 21.1 untuk larutan HF dalam SbF_5 , dan 26.5 untuk kombinasi HSO_3F dan SbF_5 . Superasam mempunyai kemampuan untuk mengambil H dari hidrokarbon dan melakukan pertukaran H-D dan pemotongan ikatan C-C, dsb.

Asam basa Lewis

Sementara konsep asam basa Brønsted terbatas pada transfer proton, asam Lewis A biasanya didefinisikan sebagai akseptor pasangan elektron dan basa Lewis B sebagai donor, pasangan elektron. Asam A dan basa :B terikat membentuk aduk A:B. Misalnya, asam Lewis BF_3 dan basa Lewis OEt_2 (dietileter) membentuk aduk $F_3B:OEt_2$. Kestabilannya meningkat dengan terbentuknya oktet di sekitar boron ketika terbentuk aduk. Kestabilan aduk diungkapkan dalam konstanta kesetimbangan reaksi :



$$K_f = \frac{[A:B]}{[A][:B]}$$

Oleh karena itu, keasaman Lewis diukur dengan membandingkan K_f terhadap basa yang sama :B. Karena proton juga merupakan akseptor elektron, asam Brønsted adalah kasus spesial definisi asam yang lebih umum yakni Lewis. Menurut definisi ini, ikatan koordinat antara logam transisi (asam Lewis) dan ligan (basa Lewis) juga merupakan reaksi asam basa.

V. Gutmann mengusulkan negatif entalpi pembentukan (dalam satuan $kcal.mol^{-1}$) dari aduk ($Cl_5Sb-Sol$) dari suatu pelarut Sol (*solvent*) dengan asam standar ($SbCl_5$) dalam dikloroetana sebagai ukuran kebasahan Lewis pelarut. Bilangan ini disebut **bilangan donor** (*donor number* (D.N.)) pelarut. Di pihak lain, pergeseran kimia ^{31}P NMR dari Et_3P dalam pelarut didefinisikan sebagai ukuran keasaman Lewis pelarut dan disebut dengan **bilangan akseptor** (*acceptor number* (A.N.)). Klasifikasi asam basa keras lunak R. G. Pearson mengklasifikasikan asam basa Lewis sesuai dengan **kekerasan dan kelunakannya**. Klasifikasi ini merupakan perluasan dari teori yang awalnya dikembangkan oleh S. Ahrland, J. Chatt, dan N. R. Davies, yang mengusulkan agar kation

logam diklasifikasikan dalam urutan konstanta kestabilan pembentukan kompleksnya dengan anion halida K_f . Urutannya adalah $I < Br < Cl < f$ untuk ion logam yang masuk kelas a, dan urutannya mengikuti $f < Cl < Br < I$ pada logam kelas b. Jenis a adalah kation asam keras, dan kelas b adalah jenis asam lunak. Kation logam yang tidak terlalu bergantung pada jenis halogen adalah yang masuk kelas **perbatasan**.

Yang harus dicatat adalah K_f cenderung bernilai besar dengan bergabungnya asam keras dan basa keras, atau asam lunak dan basa lunak. Bila konsep ini diperluas dari kation sederhana dan anion halida ke asam dan basa Lewis umum, asam basa tadi dapat diklasifikasikan dengan afinitas asam basa keras lunak. Asam basa keras lunak yang khas ditunjukkan di Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Klasifikasi asam basa.

	<i>Keras</i>	<i>Perbatasan</i>	<i>Lunak</i>
Asam	H^+, Li^+, Na^+, K^+ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$ $Al^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}$ Fe^{3+}, BF_3, Cl^{7+}	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ $Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$ Sb^{3+}, Bi^{3+}	Cu^+, Ag^+, Au^+ $Tl^+, Cd^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}$ $Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}$
Basa	NH_3, H_2O, R_2O F^-, OH^-, O^{2-} $NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$	N_3^-, N_2, NO_2^- Br^- SO_3^{2-}	H^-, CN^-, R^- I^- PR_3, SR_2, CO

Ungkapan kualitatif “kelunakan” adalah bentuk pengungkapan dengan bahasa lain “kemudahan polarisasi” dan “semakin besarnya kontribusi kovalensi dari ikatan ion dalam ikatan”. Kation alkali dan alkali tanah serta aluminium adalah asam keras dan kation merkuri, tembaga, perak, dan emas, dsb. termasuk kelas lunak. Sementara oksida adalah anion keras, sulfida dan senyawa fosfor adalah anion lunak. Dalam mineral di kerak bumi, aluminium yang keras dan oksofilik (suka pada oksigen) didapatkan sebagai oksida, dan kadmium, yang lunak dan kalkofilik ditemukan sebagai sulfida.

Latihan 3.4 Dengan menerapkan konsep asam basa keras lunak untuk ion feri dan feo, jenis mineral apakah yang diharapkan akan dibentuk oleh besi?

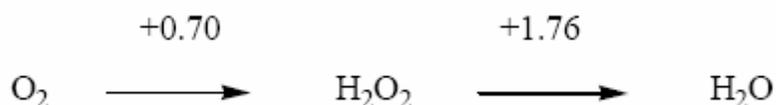
[Jawab] Fe^{3+} adalah asam keras dan Fe^{2+} adalah di perbatasan. Oleh karena itu, mineral utama besi adalah oksida. Walaupun bijih utama oksida hematit Fe_2O_3 atau magnetit Fe_3O_4 , pirit FeS_2 juga agak terdistribusi luas.

Asam basa dan redoks

Beberapa orang mencampuradukkan asam basa dan redoks. Kebingungan ini pertama disebabkan oleh istilah yang mirip yakni asal usul oksigen dan kedua kesalahpahaman transfer elektron. Dalam sejarah, A. L. Lavoisier, yang merupakan bapak besar kimia modern di abad 18, menganggap oksigen sebagai bahan dasar semua asam. Ia juga mendefinisikan oksidasi sebagai pembentukan oksida dari suatu unsur dan oksigen. Definisi asam basa dan redoks yang sekarang muncul jauh setelah Lavoisier. Lebih lanjut, asam Lewis menerima pasangan elektron dari basa membentuk kompleks asam-basa, dan oksidator menangkap elektron dari reduktor seraya mengalami reduksi. Fakta bahwa asam dan oksidator adalah akseptor elektron, dan basa dan reduktor adalah donor elektron, juga merupakan salah satu sumber kebingungan itu.

Soal

3.1 Dari diagram Latimer oksigen berikut:



Tuliskan bilangan oksidasi atom oksigennya. Hitung potensial reduksi yang mengubah oksigen menjadi air dan ramalkan apakah reaksi ini spontan.

3.2 Manakah yang merupakan basa yang lebih kuat, amonia atau piridin?

3.3 Urutan keasaman Lewis boron halida adalah $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. apakah urutan ini sesuai dengan urutan keelektronegativan halogennya?

4 Kimia Unsur Non-Logam

Ada sekitar 20 unsur non logam yang biasanya ditemukan sebagai anion dalam senyawa ion atau sebagai unsur bebas. Dengan klasifikasi yang relatif sederhana dimungkinkan untuk mempelajari nama, struktur, dan sifat utama berbagai senyawa non logam ini. Hidrida, oksida, sulfida, dan halida sangat penting dan merupakan menu utama dalam studi kimia anorganik padat baik untuk studi saintifik maupun aplikasi.

4.1 Hidrogen dan hidrida

a Hidrogen

Hidrogen adalah unsur tersederhana terdiri atas satu proton dan satu elektron, dan paling melimpah di alam semesta. Di bumi kelimpahannya ketiga setelah oksigen dan silikon, sekitar 1 % massa semua unsur di bumi. Tak perlu dikatakan sebagian besar hidrogen di bumi ada sebagai air. Karena kepolarannya dapat berubah dengan mudah antara hidrida (H⁻), atom (H), dan proton (H⁺), hidrogen juga membentuk berbagai senyawa dengan banyak unsur termasuk oksigen dan karbon. Oleh karena itu, hidrogen sangat penting dalam kimia.

Dar tiga jenis isotop hidrogen, deuterium, D, ditemukan oleh H. C. Urey dkk tahun 1932, dan kemudian tritium, T, dipreparasi dari deuterium di tahun 1934. Sekitar 0.015% hidrogen ada sebagai deuterium, dan dapat diperkaya dengan elektrolisis air. Tritium bersifat radioaktif dan mengemisikan partikel β dengan waktu paruh 12.33 tahun. Karena massa deuterium dan tritium sekitar dua kali dan tiga kali massa hidrogen, sifat fisik isotop, dan senyawa yang mengandung isotop ini, cukup berbeda. Beberapa sifat isotop hidrogen dan air diberikan dalam Tabel 4.1. Ketika ikatan E-H dalam senyawa hidrogen diubah menjadi E-D dengan substitusi deuterium, frekuensi E-H dalam spektrum inframerahnya direduksi menjadi sekitar $1/\sqrt{2}$ -nya, yang sangat bermanfaat untuk menentukan posisi atom hidrogen. Dalam beberapa kasus mungkin untuk menyimpulkan bahwa pemutusan ikatan hidrogen adalah tahap penentu laju bila substitusi deuterium menunjukkan efek yang drastis pada laju reaksi senyawa yang mengandung hidrogen.

Karena spin inti hidrogen adalah $1/2$ dan karena kelimpahannya, hidrogen adalah nuklida yang paling penting untuk spektroskopi NMR. NMR digunakan luas tidak hanya untuk identifikasi senyawa organik, tetapi juga untuk kepentingan diagnostik seperti penggunaan MRI (*magnetic*

resonance imaging) air dalam tubuh. Organ manusia dapat diobservasi tanpa dilukai dengan metoda ini.

Tabel 4.1 Sifat isotop hidrogen dan air.

Sifat	H ₂	D ₂	T ₂	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
Titik leleh*	13.957	18.73	20.62	0.00	3.81	4.48
Titik didih	20.39	23.67	25.04	100.00	101.42	101.51
ρ (g.cm ⁻³ , 25°C)				0.9970	1.1044	1.2138
Temp. ρ maks (°C)				3.98	11.23	13.4

* hidrogen (K), air (°C).

Ada isomer spin inti molekul diatomik yang spinnya tidak nol. Khususnya dalam kasus molekul hidrogen, perbedaan sifatnya sangat signifikan. Spin **para-hidrogen** bersifat anti-paralel dan jumlahnya adalah 0 serta menghasilkan **keadaan singlet**. Spin **orto-hidrogen** adalah paralel dan jumlahnya 1 menghasilkan **keadaan triplet**. Karena para-hidrogen energinya lebih rendah, para-hidrogen lebih stabil di suhu rendah. Rasio teoritik para-hidrogen adalah 100 % pada 0 K, tetapi menurun ke sekitar 25 % pada suhu kamar, karena rasio orto-hidrogen meningkat pada suhu lebih tinggi. Kromatografi gas and garis rotasi dalam spektrum elektronik H₂ dapat membedakan kedua isomer hidrogen.

b Hidrida

Hidrida biner diklasifikasikan sesuai dengan posisi unsurnya dalam tabel periodik, dan oleh karakter ikatannya. Hidrida alkali dan alkali tanah di blok *s* adalah senyawa ionik yang analog dengan halida dan disebut dengan **hidrida salin**. Unsur blok *p* golongan 13-17 membentuk hidrida kovalen molekular. Belum ada senyawa hidrida gas mulia yang pernah dilaporkan.

Beberapa unsur transisi blok *d* dan *f* membentuk hidrida logam yang menunjukkan sifat logam. Logam-logam transisi yang tidak membentuk hidrida biner membentuk **hidrida molekular kompleks** yang dikoordinasikan oleh ligan penstabil, seperti karbonil (CO), fosfin tersier (PR₃), atau siklopentadienil (C₅H₅) (rujuk bagian 6.1). Contoh-contoh khas hidrida diberikan di bawah ini.

Hidrida salin

Litium hidrida, LiH , senyawa kristalin tak berwarna (titik leleh (*melting point*, mp) $680\text{ }^\circ\text{C}$). Li^+ dan H^- membentuk kristal berstruktur garam dapur. Pelepasan kuantitatif gas hidrogen di anoda saat dilakukan elektrolisis garam leburnya menandakan keberadaan H^- . Air bereaksi dengan hebat dengan litium hidrida membebaskan gas hidrogen. Karena senyawa ini agak melarut dalam eter, hidrida ini digunakan sebagai pereduksi di kimia organik.

Kalsium hidrida, CaH_2 , adalah padatan kristalin tak berwarna (mp $816\text{ }^\circ\text{C}$), dan bereaksi dengan hebat dengan air membebaskan gas hidrogen. Hidrida ini digunakan sebagai pembentuk gas hidrogen, atau bahan dehidrator untuk pelarut organik. Hidrida ini juga digunakan sebagai reduktor.

Litium tetrahidridoaluminat, LiAlH_4 , adalah padatan kristalin tak berwarna (terdekomposisi di atas $125\text{ }^\circ\text{C}$) biasanya disebut litium aluminium hidrida. Hidrida melarut dalam eter, dan bereaksi hebat dengan air. Hidrida ini digunakan sebagai reduktor dan bahan untuk hidrogenasi dan untuk pengering pelarut organik.

Natrium tetrahidroborat, NaBH_4 , adalah senyawa padatan kristalin berwarna putih (terdekomposisi pada $400\text{ }^\circ\text{C}$) biasanya disebut natrium borohidrida. Padatan ini larut dalam air dan terdekomposisi pada suhu tinggi dengan melepaskan gas hidrogen. Padatan ini digunakan sebagai bahan pereduksi untuk senyawa anorganik dan organik, dan untuk mempreparasi kompleks hidrida, dsb.

Hidrida molekular

Semua hidrida kecuali hidrida karbon (metana) dan oksigen (air) adalah gas beracun dengan kereaktifan sangat tinggi dan harus ditangani dengan sangat hati-hati. Walaupun terdapat berbagai metoda untuk menghasilkan gas-gas ini di laboratorium, kini banyak gas ini mudah didapat di silinder.

Diboran, B_2H_6 , adalah gas beracun dan tak berwarna (mp $-164.9\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp $-92.6\text{ }^\circ\text{C}$) dengan bau iritatif yang khas. Hidrida ini merupakan bahan reduktor kuat senyawa anorganik dan organik. Bahan ini juga bermanfaat sebagai bahan hidrobokasi untuk memasukkan gugus fungsi pada olefin, setelah adisi olefin dengan reaksinya dengan reagen yang cocok.

Silan, SiH_4 , gas yang sangat mematikan dan tak berwarna (mp $-185\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp $-111.9\text{ }^\circ\text{C}$) dengan bau yang menyengat dan juga disebut dengan monosilan.

Amonia, NH_3 , adalah gas beracun dan tak berwarna (mp $-77.7\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp $-33.4\text{ }^\circ\text{C}$) dengan bau mengiritasi yang khas. Walaupun gas ini digunakan dalam banyak kasus sebagai larutan amonia dalam air, yakni dengan dilarutkan dalam air, amonia cair juga digunakan sebagai pelarut non-air untuk reaksi khusus. Sejak dikembangkannya proses Harber-Bosch untuk sintesis amonia di tahun 1913, amonia telah menjadi senyawa yang paling penting dalam industri kimia dan digunakan sebagai bahan baku banyak senyawa yang mengandung nitrogen. Amonia juga digunakan sebagai refrigeran (di lemari pendingin).

Fosfin, PH_3 , gas sangat beracun dan tak berwarna (mp $-133\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp $-87.7\text{ }^\circ\text{C}$) dengan bau yang busuk, juga disebut dengan fosfor hidrida. Fosfin terbakar spontan di udara. Fosfin digunakan dalam pertumbuhan epitaksi, dalam kimia koordinasi logam transisi, dsb.

Hidrogen sulfida, H_2S , gas beracun dan tak berwarna (mp $-85.5\text{ }^\circ\text{C}$ and bp $-60.7\text{ }^\circ\text{C}$) dengan bau telur busuk. Gas ini sering ditangani dengan tidak cukup hati-hati, gas ini sangat berbahaya dan harus ditangani dalam lingkungan yang ventilasinya baik. Gas ini digunakan untuk analisis kimia dengan cara pengendapan ion logam, pembuatan senyawa yang mengandung belerang, dsb.

Hidrogen fluorida, HF , adalah gas tak berwarna, berasap, bertitik didih rendah (mp $-83\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp $19.5\text{ }^\circ\text{C}$), dengan bau yang mengiritasi. Gas ini biasa digunakan untuk mempreparasi senyawa anorganik dan organik yang mengandung fluor. Karena permitivitasnya yang tinggi, senyawa ini dapat digunakan sebagai pelarut non-air yang khusus. Larutan dalam air gas ini disebut asam fluorat dan disimpan dalam wadah polietilen karena asam ini menyerang gelas.

Hidrida logam

Hidrida MH_x yang menunjukkan sifat logam biasanya bertipe intertisi dan non stoikiometri biasanya hidrogen menempati sebagian lubang dalam kisi logam. Biasanya x bukan bilangan bulat dalam senyawa ini. Hidrida jenis ini yang dikenal meliputi hidrida dari Golongan 3 (Sc, Y), Golongan 4 (Ti, Zr, Hf), Golongan 5 (V, Nb, Ta), Cr, Ni, Pd, dan Cu, tetapi hidrida logam lain di Golongan 6 sampai 11 tidak dikenal. Paladium Pd bereaksi dengan gas hidrogen pada suhu kamar, dan membentuk hidrida yang mempunyai komposisi PdH_x ($x < 1$). Banyak hidrida logam

yang menunjukkan sifat hantaran logam. LaNi_5 adalah senyawa paduan antara lantanum dan nikel, yang dapat menampung sampai 6 atom hidrogen atoms per sel satuan dan berubah menjadi LaNi_5H_6 . Paduan ini menjadi salah satu kandidat untuk digunakan sebagai bahan penyimpan hidrogen untuk pengembangan mobil berbahan hidrogen.

Latihan 4.1 Tuliskan bilangan oksidasi hidrogen dalam H_2 , NaH , NH_3 , dan HCl .

[Jawab] H_2 (0), NaH (-1), NH_3 (+1), dan HCl (+1).

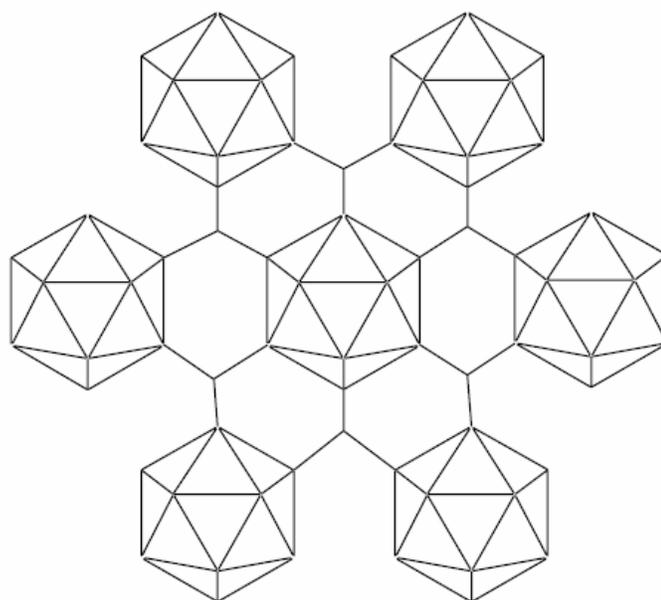
Kompleks hidrida

Senyawa kompleks yang berkoordinasi dengan ligan hidrida disebut kompleks hidrida. Logam transisi Golongan 6 sampai 10 yang tidak membentuk hidrida biner menghasilkan banyak kompleks hidrida dengan ligan tambahan seperti karbonil dan fosfin tersier. Walaupun baru akhir tahun 1950-an hidrida diterima sebagai ligan, ribuan senyawa kompleks kini telah dikenal. Lebih lanjut, dengan sintesis kompleks hidrogen molekuler di tahun 1980-an, kimia hidrogen mengambil peran baru. Riset dalam katalisis hidrokarbon homogen dengan peran penting dimainkan oleh hidrida atau hidrogen terus berkembang.

4.2 Unsur golongan utama periode 2 dan 3 dan senyawanya

a Boron

Boron yang telah dimurnikan adalah padatan hitam dengan kilap logam. Sel satuan kristal boron mengandung 12, 50, atau 105 atom boron, dan satuan struktural ikosahedral B_{12} terikat satu sama lain dengan ikatan 2 pusat 2 elektron (2c-2e) dan 3 pusat 2 elektron (3c-2e) (ikatan tuna elektron) antar atom boron (Gambar 4.1). Boron bersifat sangat keras dan menunjukkan sifat semikonduktor.

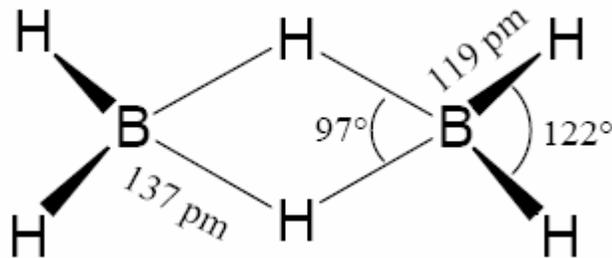


Gambar 4.1 Struktur kristal boron dengan sel satuan ikosahedral.

Kimia **boran** (boron hidrida) dimulai dengan riset oleh A. Stock yang dilaporkan pada periode 1912-1936. Walaupun boron terletak sebelum karbon dalam sistem periodik, hidrida boron sangat berbeda dari hidrokarbon. Struktur boron hidrida khususnya sangat tidak sesuai dengan harapan dan hanya dapat dijelaskan dengan konsep baru dalam ikatan kimia. Untuk kontribusinya dalam kimia anorganik boron hidrida, W. N. Lipscomb mendapatkan hadiah Nobel Kimia tahun 1976. Hadiah Nobel lain (1979) dianugerahkan ke H. C. Brown untuk penemuan dan pengembangan reaksi dalam sintesis yang disebut hidroborasi.

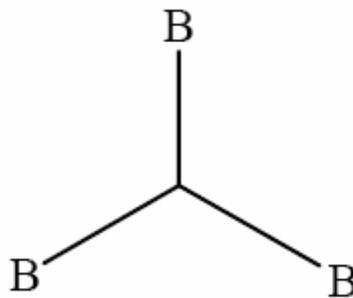
Karena berbagai kesukaran sehubungan dengan titik didih boran yang rendah, dan juga karena aktivitas, toksisitas, dan kesensitifannya pada udara, Stock mengembangkan metoda eksperimen baru untuk menangani senyawa ini dalam vakum. Dengan menggunakan teknik ini, ia mempreparasi enam boran B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_3H_{11} , B_6H_{10} , dan $B_{10}H_{14}$ dengan reaksi magnesium borida, MgB_2 , dengan asam anorganik, dan menentukan komposisinya. Namun, riset lanjutan ternyata diperlukan untuk menentukan strukturnya. Kini, metoda sintesis yang awalnya digunakan Stock menggunakan MgB_2 sebagai pereaksi hanya digunakan untuk mempreparasi B_6H_{10} . Karena reagen seperti litium tetrahidroborat, $LiBH_4$, dan natrium tetrahidroborat, $NaBH_4$, kini mudah didapat, dan **diboran**, B_2H_6 , yang dipreparasi dengan reaksi $3 LiBH_4 + 4 BF_3 \cdot OEt_2 \rightarrow 2 B_2H_6 + 3 LiBF_4 + 4 Et_2O$, juga mudah didapat, boran yang lebih tinggi disintesis dengan pirolisis diboran.

Teori baru diusulkan untuk menjelaskan ikatan dalam diboran, B_2H_6 . Walaupun struktur yang hampir benar, yakni yang mengandung jembatan hidrogen, telah diusulkan tahun 1912, banyak kimiawan lebih suka struktur mirip etana, H_3B-BH_3 , dengan mengambil analoginya dengan hidrokarbon. Namun, H. C. Longuet-Higgins mengusulkan konsep ikatan terna elektron **3-pusat 2-elektron** *3-center 2-bond* (ikatan 3c-2e bond) dan bahwa strukturnya memang benar seperti dibuktikan dengan difraksi elektron tahun 1951 (Gambar 4.2).



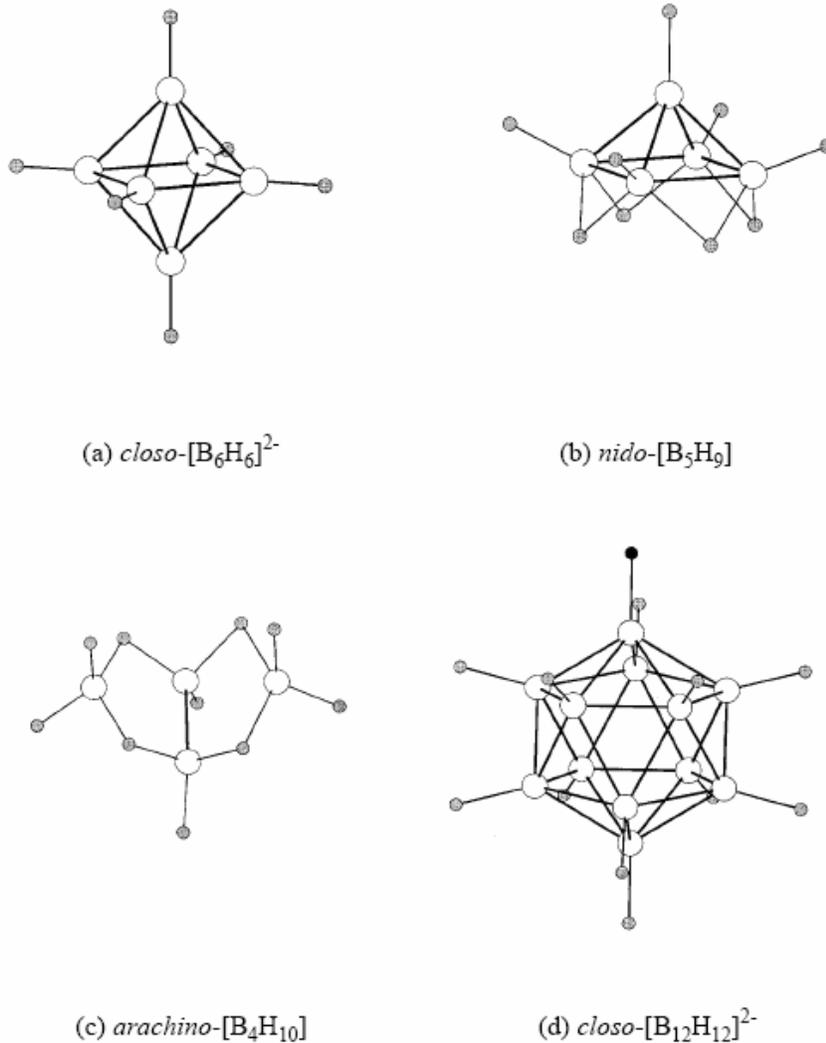
Gambar 4.2 Struktur diboran.

Struktur ini juga telah dielusidasi dengan difraksi elektron, analisis struktur kristal tunggal sinar-X, spektroskopi inframerah, dsb, dan memang boran terbukti mengandung ikatan 3c-2e B-H-B dan B-B-B berikut:



selain ikatan kovalen biasa 2c-2e B-H dan B-B. Struktur semacam ini dapat ditangani dengan sangat memuaskan dengan teori orbital molekul. Boran diklasifikasikan menjadi *closo*, *nido*, *arachno*, dsb. sesuai dengan struktur kerangka atom boron.

Closo-boran $[B_nH_n]^{2-}$ memiliki struktur polihedral tertutup, n atom boron terikat pada n atom hidrogen, misalnya dalam oktahedral regular $[B_6H_6]^{2-}$ dan ikosahedral $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Boran deret ini tidak mengandung ikatan B-H-B. Boran B_nH_{n+4} , seperti B_3H_9 , membentuk struktur dengan ikatan B-B, B-B-B, dan B-H-B dan kehilangan sudut polihedral *closo* boran, dan disebut dengan jenis boran **nido**. Boran B_nH_{n+6} , seperti B_4H_{10} , memiliki struktur yang kehilangan dua sudut dari tipe *closo* dan membentuk struktur yang lebih terbuka. Kerangka juga dibangun oleh ikatan B-B, B-B-B, dan B-H-B, dan jenis ini disebut boran jenis **arachno**. Struktur-strukturnya diberikan di Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Struktur boran.

Tidak hanya diboran, boran yang lebih tinggi juga merupakan senyawa yang tuna elektron yang sukar dijelaskan dengan struktur Lewis yang berbasiskan ikatan kovalen $2c - 2e$.

Latihan 4.2 Mengapa diboran disebut senyawa tuna elektron?

[Jawab] Tuna elektron karena hanya mengandung 12 elektron valensi dari atom boron dan hidrogen, sedang untuk membentuk 8 (ikatan B-B dan B-H) diperlukan 16 elektron.

K. Wade merangkumkan hubungan jumlah elektron yang digunakan untuk ikatan kerangka dan struktur boran dan mengusulkan aturan empiris yang disebut **aturan Wade**. Menurut aturan ini, bila jumlah atom boron n , jumlah elektron valensi kerangkanya $2(n+1)$ didapatkan jenis closo, $2(n+2)$ untuk jenis nido, dan $2(n+3)$ untuk jenis arachno. Hubungan antara struktur kerangka dan jumlah elektron valensi adalah masalah penting dalam senyawa kluster logam transisi, dan aturan Wade telah memainkan peranan yang signifikan dalam memajukan pengetahuan di bidang struktur senyawa kluster ini.

b Karbon

Grafit, intan, fuleren, dan karbon amorf adalah alotrop karbon. Biasanya atom karbon membentuk empat ikatan dengan menggunakan empat elektron valensi yang dimilikinya.

Grafit

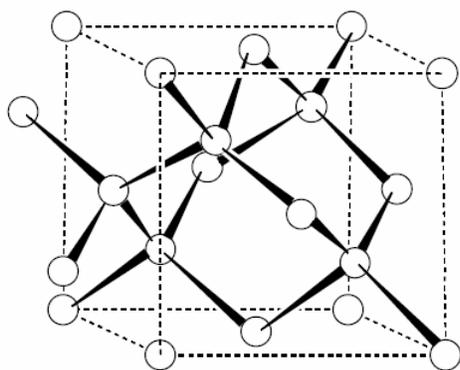
Grafit berstruktur lapisan yang terdiri atas cincin atom karbon beranggotakan 6 yang mirip cincin benzen yang terkondensasi tanpa atom hidrogen (Gambar 4.4). Jarak karbon-karbon dalam lapisan adalah 142 pm dan ikatannya memiliki karakter ikatan rangkap analog dengan senyawa aromatik. Karena jarak antar lapisan adalah 335 pm dan lapis-lapis tersebut diikat oleh ikatan yang relatif lemah yakni gaya van der Waals, lapisan-lapisan ini dengan mudah akan saling menggelincir bila dikenai gaya. Hal inilah yang merupakan asal mula sifat lubrikasi grafit. Berbagai molekul, seperti logam alkali, halogen, halida logam, dan senyawa organik dapat menginterkalasi lapisan grafit dan membentuk senyawa interkalasi. Grafit memiliki sifat semi-logam, konduktivitasnya ($10^{-3} \Omega\text{cm}$ paralel dengan lapisan dan hantarnya sekitar 100 kali lebih kecil dalam arah tegak lurus lapisan).



Gambar 4.4 Struktur grafit

Intan

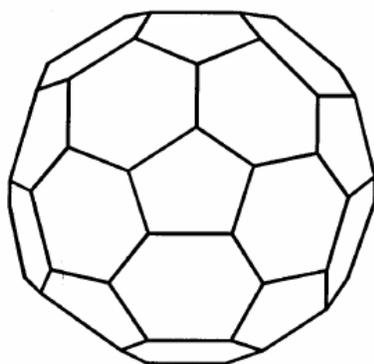
Strukturinya disebut struktur **intan** (Gambar 4.5). Sel satuan intan terdiri atas 8 atom karbon dan setiap atom karbon berkoordinasi 4 berbentuk tetrahedral. Intan adalah zat terkeras yang dikenal, dengan kekerasan 10 Mhos. Intan dengan hantaran panas sangat tinggi walaupun secara listrik bersifat insulator. Walaupun dulunya sumber padatan yang berharga ini hanya yang terbentuk secara alami, intan industrial kini secara komersial banyak dihasilkan dengan proses pada suhu tinggi (1200 °C atau lebih tinggi) dan tekanan tinggi (5 GPa atau lebih) dari grafit dengan katalis logam. Akhir-akhir ini, lapis tipis intan telah dibuat dengan pirolisis hidrokarbon pada suhu relatif rendah (sekitar 900 °C) dan tekanan yang juga relatif rendah (sekitar 102 Pa), dan digunakan untuk penggunaan sebagai pelapis, dsb.



Gambar 4.5 Struktur intan

Fuleren

Fuleren adalah nama generik untuk alotrop karbon 3 dimensi, dengan molekul C_{60} yang berbentuk bola sepak merupakan contoh khas (Gambar 4.6). R. E. Smalley, H. W. Kroto dkk mendeteksi C_{60} dalam spektrum massa produk pemanasan grafit dengan laser pada tahun 1985, dan isolasi fuleren dari apa yang disebut jelaga "*soot*" dilaporkan pada 1991. Strukturnya adalah ikosahedral terpancung (di sudut-sudutnya) dan antar atom karbonnya ada karakter ikatan rangkap. Fuleren larut dalam pelarut organik, dalam benzen larutannya bewarna ungu. Biasanya, fuleren diisolasi dan dimurnikan dengan kromatografi. Berbagai riset dalam kereaktifan dan sifat fisik fuleren misalnya sifat superkonduktornya sangat populer. Selain C_{60} , C_{70} dan karbon nanotube kini juga menarik banyak minat riset.



Gambar 4.6 Struktur C_{60} .

c Silikon

Silikon adalah unsur yang paling melimpah kedua di kerak bumi setelah oksigen. Sebagian besar silikon ada sebagai komponen batu silikat dan unsur bebasnya tidak ditemukan di alam. Oleh karena itu, silikon dihasilkan dengan mereduksi kuarsa dan pasir dengan karbon berkualitas tinggi dengan menggunakan tungku listrik. Silikon dengan kemurnian tinggi dihasilkan dengan reduksi $SiHCl_3$ dengan menggunakan hidrogen. $SiHCl_3$ dihasilkan dengan melakukan hidroklorasi silikon berkemurnian rendah diikuti dengan pemurnian. Silikon yang digunakan untuk semikonduktor dimurnikan lebih lanjut dengan metoda pelelehan berzona kristal Czochralski. Kristal silikon (mp 1410 °C) memiliki kilap logam dan mengkristal dengan struktur intan.

Ada tiga isotop silikon, ^{28}Si (92.23 %), ^{29}Si (4.67%), dan ^{30}Si (3.10%). Sebab spin intinya $I = 1/2$, ^{29}Si digunakan dalam studi NMR senyawa silikon organik atau silikat (NMR padatan).

Silikat dan senyawa organosilikon menunjukkan variasi struktur. Bab 4.3 (c) mendeskripsikan sifat silikat. Kimia organosilikon merupakan area riset dalam kimia anorganik yang sangat aktif. Kimia silikon berkembang dengan pesat sejak perkembangan proses industri untuk menghasilkan senyawa organosilikon dengan reaksi langsung metil klorida CH_3Cl dengan kehadiran katalis tembaga. Proses historis ini ditemukan oleh E. G. Rochow tahun 1945. Resin silikon, karet silikon, dan minyak silikon digunakan di banyak aplikasi. Akhir-akhir ini, senyawa silikon telah digunakan dengan meluas dalam sintesis organik selektif.

Walaupun silikon adalah unsur tetangga karbon, sifat kimianya sangat berbeda. Contoh yang sangat terkenal kontras adalah antara silikon dioksida SiO_2 dengan struktur 3-dimensi, dan gas karbon dioksida, CO_2 . Senyawa pertama dengan ikatan ganda silikon-silikon adalah $(\text{Mes})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$ (Mes adalah mesitil $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$) dilaporkan tahun 1981, kontras dengan ikatan rangkap karbon-karbon yang sangat banyak dijumpai. Senyawa seperti ini digunakan untuk menstabilkan ikatan yang tidak stabil dengan substituen yang meruah (kestabilan kinetik).

Latihan 4.3 mengapa sifat CO_2 dan SiO_2 berbeda?

[Jawab] Sifatnya berbeda karena CO_2 adalah gas molekular yang terdiri atas tiga atom, sedang SiO_2 adalah senyawa padat dengan ikatan kovalen antara atom silikon oksigen.

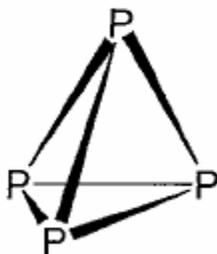
d Nitrogen

Nitrogen adalah gas tak berwarna dan tak berasa yang menempati 78.1% atmosfer (persen volume). Nitrogen dihasilkan dalam jumlah besar bersama oksigen (bp $-183.0\text{ }^\circ\text{C}$) dengan mencairkan udara (bp $-194.1\text{ }^\circ\text{C}$) dan diikuti proses memfraksionasi nitrogen (bp $-195.8\text{ }^\circ\text{C}$). Nitrogen adalah gas inert di suhu kamar namun dikonversi menjadi senyawa nitrogen oleh proses fiksasi biologis dan melalui sintesis menjadi amonia di industri. Sebab dari keinertannya adalah tingginya energi ikatan rangkap tiga $\text{N}\equiv\text{N}$. Dua isotop nitrogen adalah ^{14}N (99.634 %) dan ^{15}N (0.366 %). Kedua isotop ini aktif NMR.

e Fosfor

Fosfor diproduksi dengan mereduksi kalsium fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dengan batuan kuarsa dan batu bara. Alotrop fosfor meliputi fosfor putih, fosfor merah, dan fosfor hitam.

Fosfor putih adalah molekul dengan komposisi P_4 (Gambar 4.7). Fosfor putih memiliki titik leleh rendah (mp 44.1 °C) dan larut dalam benzen atau karbon disulfida. Karena fosfor putih piroforik dan sangat beracun, fosfor putih harus ditangani dengan hati-hati.



Gambar 4.7 Struktur fosfor putih.

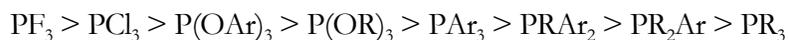
Fosfor merah berstruktur amorf dan strukturnya tidak jelas. Komponen utamanya diasumsikan berupa rantai yang dibentuk dengan polimerisasi molekul P_4 sebagai hasil pembukaan satu ikatan P-P. Fosfor merah tidak bersifat piroforik dan tidak beracun, dan digunakan dalam jumlah yang sangat banyak untuk memproduksi korek, dsb.

Fosfor hitam adalah isotop yang paling stabil dan didapatkan dari fosfor putih pada tekanan tinggi (sekitar 8 GPa). Fosfor hitam memiliki kilap logam dan berstruktur lamelar. Walaupun fosfor hitam bersifat semikonduktor pada tekanan normal, fosfor hitam menunjukkan sifat logam pada tekanan tinggi (10 GPa).

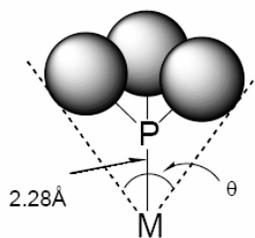
Senyawa fosfor sebagai ligan

Fosfin tersier, PR_3 , dan fosfit tersier, $P(OR)_3$, merupakan ligan yang sangat penting dalam kimia kompleks logam transisi. Khususnya trifenilfosfin, $P(C_6H_5)_3$, trietil fosfin, $P(C_2H_5)_3$, dan turunannya merupakan ligan yang sangat berguna dalam banyak senyawa kompleks, sebab dimungkinkan untuk mengontrol dengan tepat sifat elektronik dan sterik dengan memodifikasi substituenya (rujuk bagian 6.3 (c)). Walaupun ligan-ligan ini adalah donor sigma, ligan-ligan ini dapat menunjukkan karakter penerima pi dengan mengubah substituenya menjadi penerima elektron Ph (fenil), OR, Cl, F, dsb. Urutan karakter penerima elektron diperkirakan dari frekuensi

uluran C-O dan pergeseran kimia ^{13}C NMR senyawa logam karbonil fosfin atau fosfit tersubstitusi adalah sbb (Ar adalah aril dan R adalah alkil).



Di pihak lain, C. A. Tolman telah mengusulkan sudut pada ujung kerucut yang mengelilingi substituen ligan fosfor pada jarak kontak van der Waals dapat digunakan sebagai parameter untuk mengukur keruahan sterik fosfin atau fosfit. Parameter ini, disebut **sudut kerucut**, dan telah digunakan secara meluas (Gambar 4.8). Bila sudut kerucut besar, bilangan koordinasi akan menurun karena halangan sterik, dan konstanta kesetimbangan disosiasi dan laju disosiasi ligan fosfor menjadi lebih besar (Tabel 4.2). Ungkapan numerik efek sterik sangat bermanfaat dan banyak studi telah dilakukan untuk mempelajari hal ini.



Gambar 4.8 Sudut kerucut.

Tabel 4.2 Sudut kerucut fosfin dan fosfit tersier.

Ligand	sudut kerucut
P(OEt)_3	109
PMe_3	118
P(OPh)_3	121
PEt_3	132
PMe_2Ph	136
PPh_3	145
P^iPr_3	160
P^tBu_3	182

4.3 Oksigen dan oksida

a Oksigen

Dioksigen, O₂, adalah gas tak berwarna dan tak berbau (bp -183.0 °C) menempati 21% udara (% volume). Karena atom oksigen juga komponen utama air dan batuan, oksigen adalah unsur yang paling melimpah di kerak bumi. Walaupun unsur ini melimpah, oksigen dibuktikan sebagai unsur baru di abad ke-18. Karena kini sejumlah besar oksigen digunakan untuk produksi baja, oksigen dipisahkan dalam jumlah besar dari udara yang dicairkan.

Isotop oksigen ¹⁶O (kelimpahan 99.762 %), ¹⁷O (0.038%), dan ¹⁸O (0.200%). ¹⁷O memiliki spin I = 5/2 dan isotop ini adalah nuklida yang penting dalam pengukuran NMR. ¹⁸O digunakan sebagai perunut dalam studi mekanisme reaksi. Isotop ini juga bermanfaat untuk penandaan garis absorpsi spektrum IR atau Raman dengan cara efek isotop.

Sebagaimana dideskripsikan di bagian 2.3 (e), dioksigen, O₂, dalam keadaan dasar memiliki dua spin yang tidak paralel dalam orbital molekulnya, menunjukkan sifat paramagnetisme dan disebut **oksigen triplet**. Dalam keadaan tereksitasi, spinnya berpasangan dan dioksigen menjadi diamagnetik, disebut **oksigen singlet**. Oksigen singlet sangat penting untuk sintesis kimia, sebab oksigen singlet ini memiliki kereaktifan karakteristik. Oksigen singlet dihasilkan dalam larutan dengan reaksi transfer energi dari kompleks yang teraktivasi oleh cahaya atau dengan pirolisis ozonida (senyawa O₃).

Ion **superoksida**, O₂⁻, dan ion **peroksida**, O₂²⁻, adalah anion-anion dioksigen (Tabel 4.3). Keduanya dapat diisolasi sebagai garam logam alkali. Ada keadaan oksidasi lain, O₂⁺, yang disebut **kation dioksigen** (1+), dan dapat diisolasi sebagai garam dengan anion yang cocok.

Tabel 4.3 Bilangan oksidasi oksigen.

	orde ikatan	senyawa	jarak O-O (Å)	(O-O) (cm ⁻¹)
O ₂ ⁺	2.5	O ₂ [AsF ₆]	1.123	1858
O ₂	2.0		1.207	1554
O ₂ ⁻	1.5	K[O ₂]	1.28	1145
O ₂ ²⁻	1.0	Na ₂ [O ₂]	1.49	842

Ozon, O_3 , adalah alotrop oksigen dan merupakan gas tak stabil dengan bau yang mengiritasi. Ozon adalah molekul bengkok terdiri dari tiga atom (bersudut 117°) dan memiliki kereaktifan yang unik. Akhir-akhir ini ozon diketahui memiliki peran yang sangat penting dalam menyaring radiasi ultraviolet dari matahari yang membahayakan, dan memegang peranan penting dalam melindungi kehidupan di bumi dari kerusakan fotokimia. Kini jelas bahwa khlorofluorokarbon, yang sering digunakan sebagai refrigeran atau sebagai pembersih komponen elektronik, juga merusak lapisan ozon, dan aksi yang sesuai telah dilakukan dalam skala global untuk menanggulangi masalah lingkungan yang serius ini.

b Oksida hidrogen

Oksigen sangat reaktif, dan bereaksi langsung dengan banyak unsur membentuk oksida. Air adalah oksida hidrogen dan perannya sangat krusial bagi lingkungan global dan kehidupan.

Air H_2O

Sembilan puluh tujuh persen air ada di laut, 2 % ada sebagai es di kutub dan air tawar hanya merupakan sedikit sisanya saja. Sifat kimia dan fisika dasar air sangat penting dalam kimia. Sifat-sifat kimia utamanya diberikan dalam Tabel 4.1. Sebagian besar sifat anomali air disebabkan oleh ikatan hidrogen yang kuat. Sifat fisik air berbeda cukup besar dengan keberadaan isotop hidrogen. Paling tidak ada 9 polimorf es yang diketahui dan struktur kristalnya bergantung pada kondisi pembekuan es.

Air memiliki sudut ikatan 104.5° dan panjang ikatan 95.7 pm dalam molekul bebasnya. Telah dideskripsikan di bagian 3.4 (b) autoionisasi air menghasilkan ion oksonium, H_3O^+ . Penambahan air lebih lanjut menghasilkan $[H(OH)_n]^+$ ($H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$, dan $H_{13}O_6^+$), dan struktur berbagai spesies ini telah ditentukan.

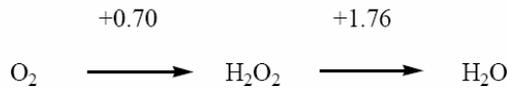
Hidrogen peroksida, H_2O_2

Hidrogen peroksida adalah cairan yang hampir tak berwarna (mp $-0.89^\circ C$ dan bp (diekstrapolasikan) $151.4^\circ C$), bersifat sangat eksplosif dan berbahaya dalam konsentrasi tinggi. Biasanya hidrogen peroksida digunakan sebagai larutan encer, tetapi larutan dalam air 90 % digunakan. Karena hidrogen peroksida digunakan dalam jumlah besar sebagai bahan pengelantang untuk serat dan kertas, proses sintetik industri skala besar telah dibuat. Proses ini

menggunakan reaksi katalitik sangat lunak untuk menghasilkan larutan encer hidrogen peroksida dari udara dan hidrogen dengan menggunakan antrakuinon tersubstitusi. Larutan encer ini kemudian dipekatkan. Bila deuterium peroksida dipreparasi di laboratorium, reaksi berikut digunakan.

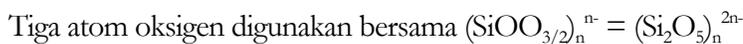
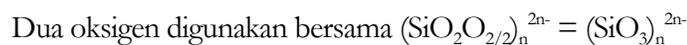


Hidrogen peroksida terdekomposisi menjadi air dan oksigen dengan keberadaan mangan dioksida, MnO_2 . Hidrogen peroksida dapat bereaksi sebagai oksidator maupun reduktor bergantung ko-reaktannya. Potensial reduksinya dalam asam diungkapkan dalam diagram Latimer (lihat bagian 3.3 (c)) :



c Silikon oksida

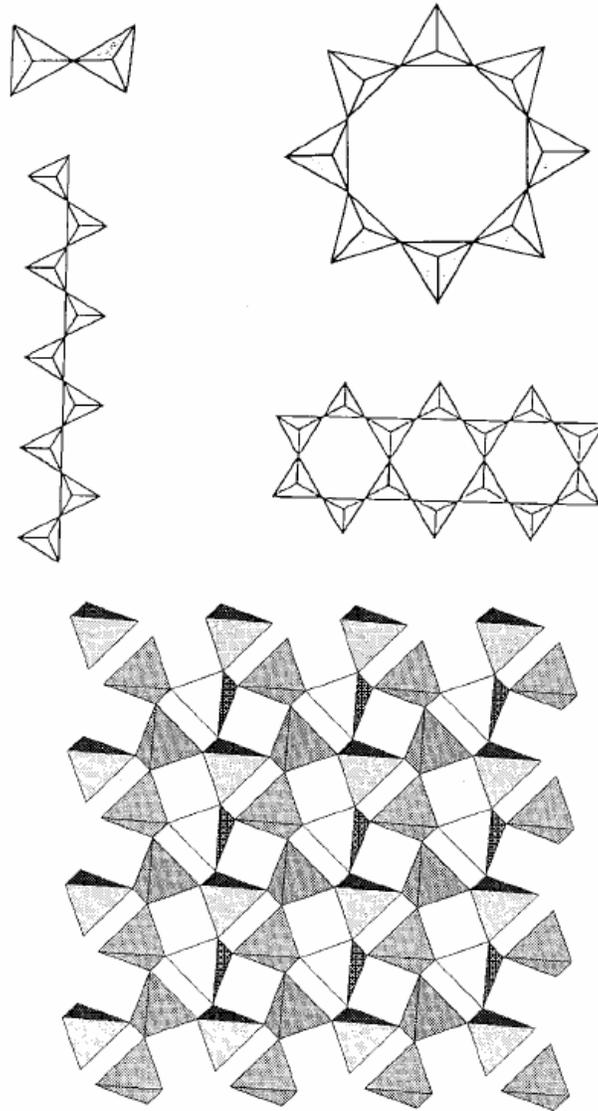
Silikon oksida dibentuk dengan menggunakan sebagai satuan struktural dan menggunakan bersama atom oksigen di sudut-sudutnya. Silikon dioksida ini diklasifikasikan berdasarkan jumlah atom oksigen dalam tetrahedra SiO_4 yang digunakan bersama, karena hal ini akan menentukan komposisi dan strukturnya. Bila tetrahedra SiO_4 dihubungkan dengan menggunakan bersama sudut, struktur senyawa yang dihasilkan adalah polimer yang berupa rantai, cincin, lapisan atau struktur 3-dimensi bergantung pada modus hubungannya dengan satuan tetangganya. Ungkapan fraksional digunakan untuk menunjukkan modus jembatannya. Pembilang dalam bilangan pecahan tersebut jumlah oksigen yang digunakan bersama dan pembaginya 2, yang berarti satu atom oksigen digunakan bersama dua tetrahedra. Rumus empiris dan setiap strukturnya dalam bentuk polihedra koordinasi diilustrasikan di gambar 4.9 berikut.



Amalgamasi antara penggunaan bersama dua dan tiga oksigen $[(\text{Si}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2\text{O}_{2/2})_2]_n^{6-} = (\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$

Empat atom oksigen digunakan bersama. $(\text{SiO}_{4/2})_n = (\text{SiO}_2)_n$

Silikat dengan berbagai metoda struktur ikatan silang terdapat dalam batuan, pasir, tanah, dsb.



Gambar 4.9 Berbagai modus penggunaan bersama tetrahedra SiO_4 .

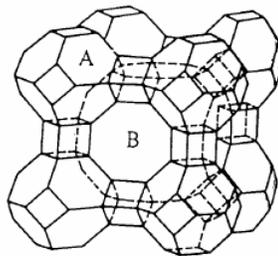
Aluminosilikat

Terdapat banyak mineral silikon oksida dengan beberapa atom silikonnya digantikan dengan atom aluminium. Mineral semacam ini disebut **aluminosilikat**. Atom aluminium menggantikan atom silikon dalam tetrahedral atau menempati lubang oktahedral atom oksigen, membuat struktur yang lebih kompleks. Substitusi silikon tetravalen dengan aluminium trivalen menyebabkan kekurangan muatan yang harus dikompensasi dengan kation lain seperti H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , dsb. Felspar adalah mineral khas aluminosilikat, dan $KAlSi_3O_8$ (ortoklas) dan $NaAlSi_3O_8$ (albit) juga dikenal. Felspar mempunyai struktur 3 dimensi dengan semua sudut tetrahedra SiO_4 dan AlO_4 digunakan bersama.

Di pihak lain, lapisan 2 dimensi terbentuk bila satuan $[AlSiO_5]^{3-}$ digunakan bersama, dan bila kation berkoordinasi 6 dimasukkan di antar lapisan dihasilkanlah mineral berlapis semacam mika. Bila jumlah oksigennya tidak cukup untuk membentuk oktahedra antar lapis, ion hidroksida akan terikat pada kation Al interstisial. Muskovit, $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$, adalah suatu jenis mika yang berstruktur seperti ini dan sangat mudah di"kupas".

Zeolit

Salah satu aluminosilikat yang penting adalah **zeolit**. Zeolit ditemukan di alam dan berbagai zeolit kini disintesis dengan jumlah besar di industri. Tetrahedra SiO_4 dan AlO_4 terikat melalui penggunaan bersama oksigennya dan membentuk lubang dan terowongan dengan berbagai ukuran. Strukturnya merupakan komposit dari satuan struktur tetrahedra MO_4 . Misalnya struktur di Gambar 4.10, satuan dasarnya adalah kubus hasil leburan 8 MO_4 , prisma heksagonal leburan 12 MO_4 , dan oktahedra terpancung leburan 24 MO_4 .



Gambar 4.10 Struktur zeolit A.

Silikon atau aluminium terletak di sudut polihedra dan oksigen yang digunakan bersama di tengah sisi itu (penting untuk diingat cara penggambaran ini berbeda dengan cara penggambaran struktur yang telah diberikan di bagian sebelumnya).

Bila polihedra-polihedra ini berikatan, berbagai jenis struktur zeolit akan dihasilkan. Misalnya oktahedra terpancung yang disebut dengan kurungan β adalah struktur dasar zeolit A sintetik, $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, dan bagian segi empatnya dihubungkan melalui kubus. Dapat dilihat bahwa terowongan oktagonal B terbentuk bila 8 oktahedra terpancung diikat dengan cara ini. Struktur yang akan dihasilkan bila bagian heksagon bersambungan melalui prisma heksagon adalah faujasit, $\text{NaCa}_{0.5}(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Kation logam alkali atau alkali tanah berada dalam lubangnya, dan jumlah kation ini meningkat dengan meningkatnya aluminium untuk mengkompensasi kekurangan muatan. Struktur zeolit memiliki banyak lubang tempat kation dan air bermukim. Kation ini dapat dipertukarkan. Dengan menggunakan sifat pertukaran kation ini, zeolit digunakan dalam jumlah besar sebagai pelunak air sadah. Zeolit terdehidrasi (didapat dengan pemanasan) akan mengabsorpsi air dengan efisien, zeolit juga digunakan sebagai pengering pelarut atau gas. Zeolit kadang juga disebut dengan **penyaring molekular**, karena ukuran lubang dan terowongannya berubah untuk zeolit yang berbeda dan dimungkinkan untuk memisahkan molekul organik dengan zeolit berdasarkan ukurannya. Zeolit dapat digunakan untuk mereaksikan dua molekul dalam lubangnya asal ukurannya memadai dan dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi selektif.

Misalnya, sintesis zeolit ZSM-5 sangat bermanfaat sebagai katalis untuk mengubah metanol menjadi gasolin. Zeolit ini dapat dipreparasi secara hidrotermal dalam autoklaf (wadah bertekanan tinggi) pada suhu sekitar $100\text{ }^\circ\text{C}$ dengan menggunakan meta-natrium aluminat, NaAlO_2 , sebagai sumber aluminium dan sol silika sebagai sumber silikon oksida dengan kehadiran tetrapropilamonium bromida, Pr_4NBr , dalam reaksi. Bila garam amoniumnya dihilangkan dengan kalsinasi pada $500\text{ }^\circ\text{C}$, struktur zeolitnya akan tinggal.

d Oksida nitrogen

Berbagai oksida nitrogen akan dibahas dari yang berbilangan oksidasi rendah ke yang berbilangan oksidasi tinggi (lihat Tabel 4.4).

Tabel 4.4 Berbagai oksida khas unsur golongan utama.

	1	2	12	13	14	15	16	17	18
2	Li ₂ O	BeO		B ₂ O ₃	CO CO ₂	N ₂ O NO NO ₂			
3	Na ₂ O Na ₂ O ₂ NaO ₂	MgO		Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₆ P ₄ O ₁₀	SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O ClO ₂	
4	K ₂ O K ₂ O ₂ KO ₂	CaO	ZnO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₄ O ₆ As ₄ O ₁₀	SeO ₂ SeO ₃		
5	Rb ₂ O Rb ₂ O ₂ Rb ₉ O ₂	SrO	CdO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₄ O ₆ Sb ₄ O ₁₀	TeO ₂ TeO ₃	I ₂ O ₅	XeO ₃ XeO ₄
6	Cs ₂ O Cs ₁₁ O ₃	BaO	HgO	Tl ₂ O Tl ₂ O ₃	PbO PbO ₂	Bi ₂ O ₃			

Dinitrogen monoksida, N₂O. Oksida monovalen nitrogen. Pirolisis amonium nitrat akan menghasilkan oksida ini melalui reaksi:



Walaupun bilangan oksidasi hanya formalitas, merupakan hal yang menarik dan simbolik bagaimana bilangan oksidasi nitrogen berubah dalam NH₄NO₃ membentuk monovalen nitrogen oksida (+1 adalah rata-rata dari -3 dan +5 bilangan oksidasi N dalam NH₄⁺ dan NO₃⁻). Jarak ikatan N-N-O dalam N₂O adalah 112 pm (N-N) dan 118 pm (N-O), masing-masing berkaitan dengan orde ikatan 2.5 dan 1.5. N₂O (16e) isoelektronik dengan CO₂ (16 e). Senyawa ini digunakan secara meluas untuk analgesik.

Nitrogen oksida, NO. Oksida divalen nitrogen. Didapatkan dengan reduksi nitrit melalui reaksi berikut:



Karena jumlah elektron valensinya ganjil (11 e), NO bersifat paramagnetik. Jarak N-O adalah 115 pm dan mempunyai karakter ikatan rangkap. Elektron tak berpasangan di orbital π* antiikatan

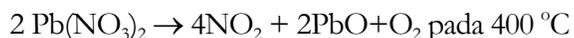
dengan mudah dikeluarkan, dan NO menjadi NO^+ (nitrosonium) yang isoelektronik dengan CO. Karena elektronnya dikeluarkan dari orbital antiikatan, ikatan N-O menjadi lebih kuat. Senyawa NOBF_4 dan NOHSO_4 mengandung kation ini dan digunakan sebagai oksidator 1 elektron.

Walaupun NO sebagai gas monomerik bersifat paramagnetik, dimerisasi pada fasa padatnya akan menghasilkan diamagnetisme. NO merupakan ligan kompleks logam transisi yang unik dan membentuk kompleks misalnya $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$, dengan NO adalah ligan netral dengan 3 elektron. Walaupun M-N-O ikatannya lurus dalam kompleks jenis ini, sudut ikatan M-N-O berbelok menjadi $120^\circ - 140^\circ$ dalam $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Br}_2$, dengan NO adalah ligan 4 elektron. Akhir-akhir ini semakin jelas bahwa NO memiliki berbagai fungsi kontrol biologis, seperti aksi penurunan tekanan darah, dan merupakan spesi yang paling penting, setelah ion Ca^{2+} , dalam transduksi sinyal.

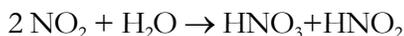
Dinitrogen trioksida, N_2O_3 . Bilangan oksidasi nitrogen dalam senyawa ini adalah +3, senyawa ini tidak stabil dan akan terdekomposisi menjadi NO dan NO_2 di suhu kamar. Senyawa ini dihasilkan bila kuantitas ekuivalen NO dan NO_2 dikondensasikan pada suhu rendah. Padatannya berwarna biru muda, dan akan berwarna biru tua bila dalam cairan, tetapi warnanya akan memudar pada suhu yang lebih tinggi.

Nitrogen dioksida, NO_2 , merupakan senyawa nitrogen dengan nitrogen berbilangan oksidasi +4. NO_2 merupakan senyawa dengan jumlah elektron ganjil dengan elektron yang tidak berpasangan, dan berwarna coklat kemerahan. Senyawa ini berada dalam kesetimbangan dengan dimer dinitrogen tetraoksida, N_2O_4 , yang tidak berwarna. Proporsi NO_2 adalah 0.01 % pada -11°C dan meningkat perlahan menjadi 15,9% pada titik didihnya (21.2°C), menjadi 100% pada 140°C .

N_2O_4 dapat dihasilkan dengan pirolisis timbal nitrat



Bila NO_2 dilarutkan dalam air dihasilkan asam nitrat dan nitrit:



Dengan oksidasi satu elektron, NO_2^+ (nitroil) terbentuk dan sudut ikatan berubah dari 134° dalam NO_2 netral menjadi 180° . Di pihak lain, dengan reduksi satu elektron, terbentuk ion NO_2^- (nitrito) dengan sudut ikatan 115° .

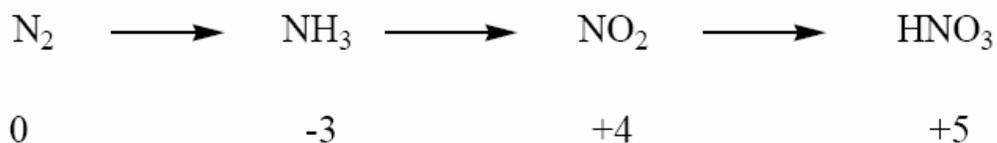
Dinitrogen pentoksida, N_2O_5 , didapatkan bila asam nitrat pekat secara perlahan didehidrasi dengan fosfor pentoksida pada suhu rendah. Senyawa ini menyublim pada suhu 32.4°C . Karena dengan melarutkannya dalam air akan dihasilkan asam nitrat, dinitrogen pentoksida juga disebut asam nitrat anhidrat.



Walaupun pada keadaan padat dinitrogen pentoksida merupakan pasangan ion NO_2NO_3 dengan secara bergantian lokasi ion ditempati oleh ion lurus NO_2^+ dan ion planar NO_3^- , pada keadaan gas molekul ini adalah molekular.

Asam okso

Asam okso nitrogen meliputi asam nitrat, HNO_3 , asam nitrit, HNO_2 , dan asam hiponitrat, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Asam nitrat, HNO_3 , merupakan asam yang paling penting di industri kimia, bersama dengan asam sulfat dan asam klorida. Asam nitrat diproduksi di industri dengan proses Ostwald, yakni oksidasi amonia dari bilangan oksidasi -3 ke $+5$. Karena energi bebas Gibbs konversi langsung dinitrogen ke nitrogen terdekatnya NO_2 mempunyai nilai positif, dengan kata lain secara termodinamika tidak disukai, maka dinitrogen pertama direduksi menjadi amonia, dan amonia kemudian dioksidasi menjadi NO_2 .



Asam nitrat, HNO_3 . Asam nitrat komersial adalah larutan dalam air dengan konsentrasi sekitar 70% dan distilasi vakum larutan 70 % ini dalam kehadiran fosfor pentoksida akan menghasilkan asam nitrat murni. Karena asam nitrat adalah oksidator kuat dan pada saat yang sama adalah asam

kuat, asam nitrat dapat melarutkan logam (tembaga, perak, timbal, dsb.) yang tidak larut dalam asam lain. Emas dan platina bahkan dapat dilarutkan dalam campuran asam nitrat dan asam klorida (air raja). Ion nitrat, NO_3^- , dan ion nitrit, NO_2^- , membentuk berbagai macam koordinasi bila menjadi ligan dalam senyawa kompleks logam transisi.

Asam nitrit, HNO_2 . Walaupun tidak dapat diisolasi sebagai senyawa murni, larutan asam nitrit dalam air adalah larutan asam lemah ($\text{pK}_a = 3.15$ pada 25°C) dan merupakan reagen yang penting. Karena NaNO_2 digunakan dalam industri untuk produksi hidroksilamin (NH_2OH) dan juga digunakan untuk diazotisasi amin aromatik, senyawa ini sangat penting untuk pembuatan pewarna dan obat azo. Di antara berbagai bentuk koordinasi NO_2^- kini telah dikenal isomernya, ligan monodentat nitro (N yang berkoordinasi) dan nitrito (O yang berkoordinasi) telah ditemukan di abad ke-19.

e Oksida Fosfor

Struktur oksida fosfor P_4O_{10} , P_4O_9 , P_4O_7 , dan P_4O_6 telah ditentukan.

Fosfor pentoksida, P_4O_{10} , adalah padatan kristalin putih dan dapat tersublimasi, terbentuk bila fosfor dioksidasi dengan sempurna. Empat atom fosfor menempati tetrahedra dan dijembatani oleh atom-atom oksigen (lihat Gambar 2.12).

Karena atom oksigen diikat ke setiap atom fosfor, polihedra koordinasi oksigen juga tetrahedral. Bila P_4O_{10} molekular dipanaskan, terbentuk isomer yang berstruktur gelas. Bentuk gelas ini merupakan polimer yang terdiri atas tetrahedra fosfor oksida dengan komposisi yang sama dan dihubungkan satu sama lain dalam lembaran-lembaran. Karena senyawa ini sangat reaktif pada air, senyawa ini digunakan sebagai bahan pengering. Tidak hanya sebagai desikan, tetapi merupakan bahan dehidrasi yang kuat, dan N_2O_5 atau SO_3 dapat dibentuk dengan mendehidrasikan HNO_3 dan H_2SO_4 dengan fosfor pentoksida. Fosfor pentoksida membentuk asam fosfat, H_3PO_4 , bila direaksikan dengan sejumlah air yang cukup, tetapi bila air yang digunakan tidak cukup, berbagai bentuk asam fosfat terkondensasi akan dihasilkan bergantung kuantitas air yang digunakan.

Fosfor trioksida, P_4O_6 , adalah oksida molekular, dan struktur tetrahedralnya dihasilkan dari penghilangan atom oksigen terminal dari fosfor pentoksida. Masing-masing fosfor berkoordinasi 3. Senyawa ini dihasilkan bila fosfor putih dioksidasi pada suhu rendah dengan oksigen terbatas.

Oksida dengan komposisi di antara fosfor pentoksida dan trioksida memiliki 3 sampai 1 atom oksigen terminal dan strukturnya telah dianalisis.

Walaupun arsen dan antimon menghasilkan oksida molekular As_4O_6 dan Sb_4O_6 yang memiliki struktur yang mirip dengan P_4O_6 , bismut membentuk oksida polimerik dengan komposisi Bi_2O_3 .

Asam okso fosfor

Asam fosfat, H_3PO_4 . Asam fosfat adalah asam utama yang digunakan dalam industri kimia, dihasilkan dengan hidrasi fosfor petoksida, P_4O_{10} . Asam fosfat komersial memiliki kemurnian 75-85 %. Asam murninya adalah senyawa kristalin (mp. $42.35\text{ }^\circ\text{C}$). Satu atom oksigen terminal dan tiga gugus OH diikat pada atom fosfor di pusat tetrahedral. Ketiga gugus OH dapat melepaskan proton, membuat asam ini adalah asam berbasas tiga ($pK_1 = 2.15$). Bila dua asam fosfat berkondensasi dan melepaskan satu molekul air, dihasilkan asam pirofosfat, $H_4P_2O_7$.

Asam fosfit, H_3PO_3 , satu atom H mengganti gugus OH dalam asam fosfat. Karena masih ada dua gugus OH, asam ini berbasas dua.

Asam hipofosfit, H_3PO_2 , dua gugus OH asam fosfat diganti dengan atom H. Satu gugus OH sisanya membuat asam ini berbasas satu. Bila tetrahedral PO_4 dalam asam terikat dengan jembatan O, berbagai asam fosfat terkondensasi akan dihasilkan. Adenosin trifosfat (ATP), asam deoksiribo nukleat (DNA), dsb., yang mengandung lingkungan asam trifosfat digabungkan dengan adenosin. Senyawa-senyawa ini sangat penting dalam sistem biologis.

f Belerang oksida

Belerang dioksida, SO_2 , dibentuk dengan pembakaran belerang atau senyawa belerang. Belerang dioksida ini merupakan gas yang tidak berwarna dan merupakan gas beracun (bp $-10.0\text{ }^\circ\text{C}$) dan merupakan gas emisi industri yang menyebabkan masalah lingkungan. Namun, pada saat yang sama gas ini sangat penting karena merupakan sumber belerang. Belerang dioksida merupakan senyawa bersudut, dan telah ditunjukkan sebagai ligan pada logam transisi akan menghasilkan berbagai modus koordinasi. SO_2 juga merupakan pelarut non-air mirip dengan amonia, dan digunakan untuk reaksi khusus atau sebagai pelarut khusus dalam pengukuran NMR.

Belerang trioksida, dihasilkan dengan oksidasi katalitik belerang dioksida dan digunakan dalam produksi asam sulfat. Reagen komersial SO_3 biasa adalah cairan (bp 44.6 °C). Monomer fasa gasnya adalah molekul planar. SO_3 planar ini berkesetimbangan dengan trimer cincin ($\gamma\text{-SO}_3 = \text{S}_3\text{O}_9$) dalam fasa gas atau cairan. Dengan keberadaan kelumit air SO_3 berubah menjadi $\beta\text{-SO}_3$, yakni polimer berkrystalinitas tinggi dengan struktur heliks. $\alpha\text{-SO}_3$ juga dikenal dan merupakan padatan dengan struktur lamelar yang lebih rumit lagi. Semuanya bereaksi dengan air dengan hebat membentuk asam sulfat.

Asam-asam okso belerang

Walaupun dikenal banyak asam okso dari belerang, sebagian besar tidak stabil dan tidak dapat diisolasi. Asam-asam okso ini dibentuk dengan kombinasi ikatan $\text{S}=\text{O}$, S-OH , S-O-S , dan S-S dengan atom pusat belerang. Karena bilangan oksidasi belerang bervariasi cukup besar, di sini terlibat berbagai kesetimbangan redoks.

Asam sulfat, H_2SO_4 . Asam sulfat adalah senyawa dasar yang penting dan dihasilkan dalam jumlah terbesar (ranking pertama dari segi jumlah) dari semua senyawa anorganik yang dihasilkan industri. Asam sulfat murni adalah cairan kental (mp 10.37 °C), dan melarut dalam air dengan menghasilkan sejumlah besar panas menghasilkan larutan asam kuat.

Asam tiosulfat, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Walaupun asam ini akan dihasilkan bila tiosulfat diasamkan, asam bebasnya tidak stabil. Ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ dihasilkan dengan mengganti satu oksigen dari ion SO_4^{2-} dengan belerang, dan asam tiosulfat ini adalah reduktor sedang.

Asam sulfit, H_2SO_3 . Garam sulfit sangat stabil namun asam bebasnya belum pernah diisolasi. Ion SO_3^{2-} memiliki simetri piramida dan merupakan reagen pereduksi. Dalam asam ditionat, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, ion ditionat, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, bilangan oksidasi belerang adalah +5, dan terbentuk ikatan S-S . Senyawa ditionat adalah bahan pereduksi yang sangat kuat.

g Oksida Logam

Oksida dari semua unsur logam telah dikenal dan oksida-oksida ini menunjukkan beragam struktur, asam basa, dan hantaran. Oksida dapat membentuk rantai satu dimensi, lapisan dua dimensi atau struktur 3-dimensi. Oksida logam dapat bersifat basa, amfoter atau asam bergantung identitas logamnya. Lebih lanjut, rentang sifat fisik yang ditunjukkan juga sangat luas, dari isolator,

semikonduktor, konduktor bahkan superkonduktor. Komposisi oksida logam dapat stoikiometrik sederhana, stoikiometrik tetapi tidak sederhana, atau kadang non-stoikiometrik. Oleh karena itu, oksida logam lebih baik diklasifikasikan sesuai dengan sifatnya. Namun, karena strukturnya yang memberikan informasi paling bermanfaat untuk memahami sifat fisik dan kimianya, oksida diklasifikasikan berdasarkan atas dimensi strukturnya (Tabel 4.4. dan Tabel 4.5).

Tabel 4.5 Berbagai oksida biner logam transisi.

Bilangan oksidasi	3	4	5	6	7	8	9	10	11
+1		Ti ₂ O ¹							Cu ₂ O Ag ₂ O
+2		TiO	VO NbO		MnO	FeO	CoO	NiO	CuO Ag ₂ O ₂
+3	Sc ₂ O ₃ Y ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Rh ₂ O ₃	
+4		TiO ₂ ZrO ₂ HfO ₂	VO ₂ NbO ₂ TaO ₂	CrO ₂ MoO ₂ WO ₂	MnO ₂ TcO ₂ ReO ₂	RuO ₂ OsO ₂	RhO ₂ IrO ₂	PtO ₂	
+5			V ₂ O ₅ ¹ Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅						
+6				CrO ₃ ^c MoO ₃ ¹ WO ₃	ReO ₃				
+7					Re ₂ O ₇ ¹				
+8						RuO ₄ ^m OsO ₄ ^m			

m molekular, c *chain* (rantai), l lapisan, yang tidak bertanda 3-dimensi

Oksida molekular

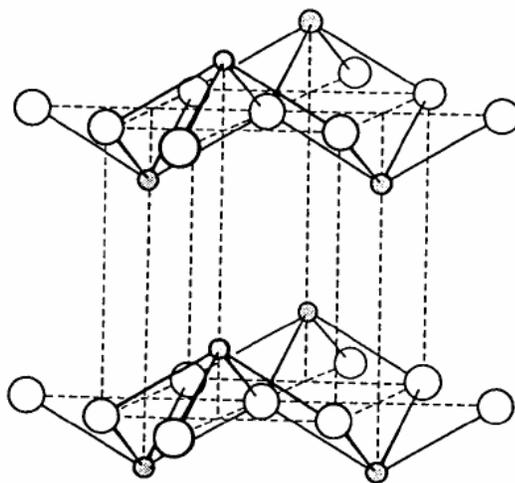
Rutenium tetroksida, RuO₄, (mp 25 °C, dan bp 40°C) dan osmium teroksida, OsO₄ (mp 40 °C, dan bp 130 °C) memiliki titik didih dan titik leleh rendah, dan strukturnya molekular. Kedua senyawa ini dipreparasi dengan memanaskan serbuk logam dalam atmosfer oksigen pada sekitar 800 °C. Strukturnya adalah tetrahedral, keduanya melarut dalam pelarut organik dan juga agak larut dalam air. OsO₄ digunakan dalam kimia anorganik khususnya untuk preparasi *cis*-diol dengan mengoksidasi ikatan rangkap C=C. Misalnya, sikloheksana diol dipreparasi dari

sikloheksena. Karena oksida-oksida ini sangat mudah menguap dan beracun, oksida-oksida ini harus ditangani dengan sangat hati-hati.

Oksida satu dimensi berstruktur rantai

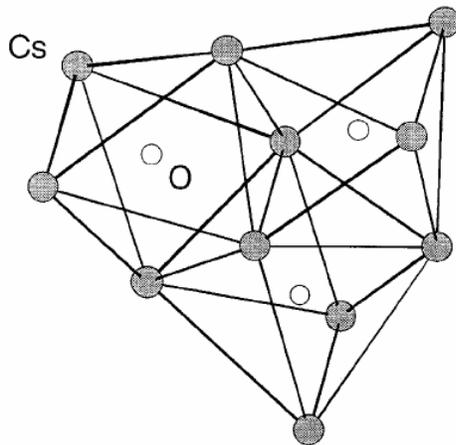
Merkuri oksida, HgO, adalah senyawa kristalin berwarna merah dan dibentuk bila merkuri nitrat dipanaskan di udara. HgO memiliki struktur zigzag tak hingga. Kromium trioksida, CrO₃, adalah senyawa kristalin merah dengan titik leleh rendah (197 °C) dan strukturnya terdiri atas tetrahedra CrO₄ yang dihubungkan dalam satu dimensi. Keasaman dan daya oksidasi kromium trioksida sangat tinggi. Kromium trioksida digunakan sebagai bahan oksidator dalam kimia organik.

Oksida berstruktur dua dimensi



Gambar 4.11 Struktur PbO.

Timah oksida tetragonal dan berwarna hitam kebiruan, SnO, dan oksida timbal merah, PbO, berstruktur lapisan yang terdiri atas piramida bujur sangkar atom logam di puncaknya dan empat atom oksigen di dasar piramida. Strukturnya mengandung atom di atas dan di bawah lapisan oksigen secara bergantian dan paralel dengan lapisan oksigennya (Gambar 4.11). Molibdenum trioksida, MoO₃, dibuat dengan membakar logamnya dalam oksigen dan menunjukkan sifat oksidator lemah dalam larutan basa dalam air. MoO₃ berstruktur lamelar dua dimensi dengan struktur yang terdiri atas rantai oktahedra MoO₆ yang berbagi sisi dan saling berbagai sudut.



Gambar 4.12 Struktur Cs_{11}O_3

Oksida 3-dimensi

Oksida logam alkali, M_2O (M adalah Li, Na, K, dan Rb), mempunyai struktur antifluorit (lihat bagian 2.2 (e)), dan Cs_2O berstruktur lamelar anti- CdCl_2 (lihat bagian 4.5 (d)). M_2O terbentuk bersama dengan peroksida M_2O_2 bila logam alkali dibakar di udara, tetapi M_2O menjadi produk utama bila jumlah oksigennya kurang dari yang diperlukan secara stoikiometris. Atau, M_2O didapatkan dengan pirolisis M_2O_2 setelah oksidasi sempurna logam. Peroksida M_2O_2 (M adalah Li, Na, K, Rb, dan Cs) dapat dianggap sebagai garam dari asam berbasas dua H_2O_2 . Na_2O_2 digunakan di industri sebagai bahan pengelantang. Superoksida MO_2 (M adalah K, Rb, dan Cs) mengandung ion paramagnetik O_2^- , dan distabilkan dengan kation logam alkali yang besar. Bila ada kekurangan oksigen selama reaksi oksidasi logam alkali, sub-oksida seperti Rb_9O_2 atau Cs_{11}O_3 terbentuk. Sub-oksida ini menunjukkan sifat logam dan memiliki kilap yang menarik (Gambar 4.12). Beberapa oksida lain yang rasio logam alkali dan oksigennya bervariasi, seperti M_2O_3 , juga telah disintesis.

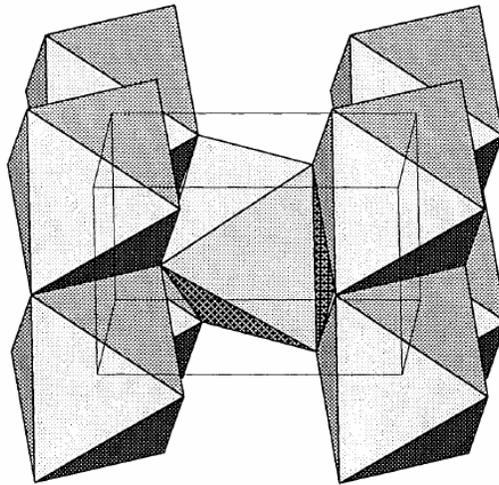
Oksida logam jenis MO

Kecuali BeO (yang berstruktur wurtzit), struktur dasar oksida logam golongan 2 MO adalah garam dapur. Oksida logam ini didapatkan dari kalsinasi logam karbonatnya. Titik lelehnya sangat tinggi dan semuanya menunjukkan sifat refraktori. Khususnya kalsium oksida, CaO , dihasilkan dan digunakan dalam jumlah besar. Struktur dasar oksida logam MO (Ti, Zr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Eu, Th, dan U) juga garam dapur, tetapi oksida-oksida ini mempunyai struktur defek

dan rasio logam dan oksigennya tidak stoikiometrik. Misalnya FeO mempunyai komposisi Fe_xO ($x = 0.89-0.96$) pada $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Ketidakseimbangan muatan dikompensasi dengan oksidasi parsial Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} . NbO mempunyai struktur jenis garam dapur yang berdefek yakni hanya tiga satuan NbO yang ada dalam satu sel satuan.

Oksida logam jenis MO_2

Dioksida Sn, Pb, dan logam transisi tetravalen dengan jari-jari ion yang kecil berstruktur rutil (Gambar 4.13), dan dioksida lantanoid dan aktinoid dengan jari-jari ion yang lebih besar berstruktur fluorit.



Gambar 4.13 Struktur rutil.

Rutil merupakan satu dari tiga struktur TiO_2 , dan merupakan yang paling penting dalam produksi pigmen putih. Rutil juga telah secara ekstensif dipelajari sebagai katalis untuk fotolisis air. Sebagaimana diperlihatkan di Gambar 4.13, struktur rutil memiliki oktahedra TiO_6 yang dihubungkan dengan sisi-sisinya dan melalui penggunaan bersama sudut-sudutnya. Struktur rutil juga dapat dianggap sebagai susunan *hcp* oksigen yang terdeformasi dengan separuh lubang oktahedra diisi atom titanium. Dalam struktur jenis rutil normal, jarak antara atom M yang berdekatan dalam oktahedra yang berbagi sisi adalah sama, tetapi beberapa jenis oksida logam berstruktur rutil yang menunjukkan sifat semikonduktor memiliki jarak M-M-M yang tidak sama. CrO_2 , RuO_2 , OsO_2 dan IrO_2 menunjukkan jarak M-M yang sama dan memiliki sifat konduktor logam.

Mangan dioksida, MnO_2 , cenderung memiliki sifat non-stoikiometrik bila dihasilkan dengan reaksi mangan nitrat dan udara, walaupun reaksi mangan dengan oksigen memberikan hasil MnO_2 yang hampir stoikiometrik. Reaksi mangan dioksida dan asam klorida berikut sangat bermanfaat untuk menghasilkan klorin di laboratorium:



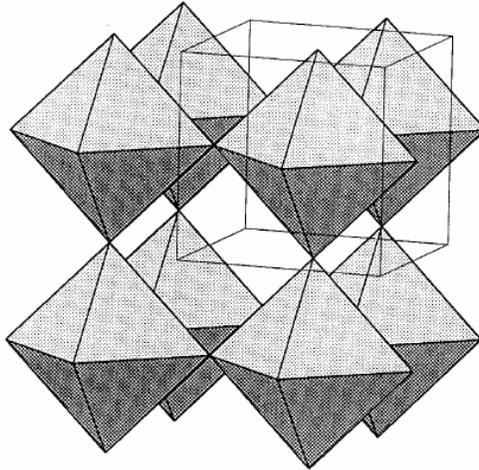
Zirkonium dioksida, ZrO_2 , memiliki titik leleh sangat tinggi (2700°C), dan resisten pada asam dan basa. Zirkonium oksida juga merupakan bahan yang keras dan digunakan untuk krusibel atau bata tahan api. Namun, karena zirkonium oksida murni mengalami transisi fasa pada 1100°C dan 2300°C yang menghasilkan keretakan, maka digunakan larutan padat zirkonium oksida dan CaO atau MgO untuk bahan tahan api. Larutan padat ini disebut **zirkonia yang distabilkan**.

Oksida M_2O_3

Struktur paling penting oksida berkomposisi ini adalah **korundum** ($\text{M} = \text{Al, Ga, Ti, V, Cr, Fe, dan Rh}$). Dalam struktur korundum $2/3$ lubang oktahedra dalam susunan *hcp* atom oksigen diisi oleh M^{3+} . Dari dua bentuk alumina, Al_2O_3 , α alumina dan γ alumina, α alumina berstruktur korundum dan sangat keras. α alumina tidak reaktif pada air maupun asam. Alumina merupakan komponen utama perhiasan, seperti rubi dan safir. Lebih lanjut, berbagai **keramik maju** (material porselain fungsional) menggunakan sifat α -alumina yang telah dikembangkan. Di pihak lain, γ alumina mempunyai struktur spinel yang defek, dan alumina jenis ini mengadsorpsi air dan larut dalam asam, dan inilah yang merupakan komponen dasar alumina yang diaktivasi. Alumina ini banyak manfaatnya termasuk katalis, pendukung katalis, dan dalam kromatografi.

Oksida MO_3

Renium oksida atau wolfram oksida merupakan senyawa penting dengan komposisi ini. Renium trioksida adalah senyawa merah tua yang disintesis dari renium dan oksigen memiliki kilap logam dan konduktivitas logam. ReO_3 memiliki susunan tiga dimensi ReO_6 oktahedra yang menggunakan bersama sudut-sudutnya dan sangat teratur (Gambar 4.14).

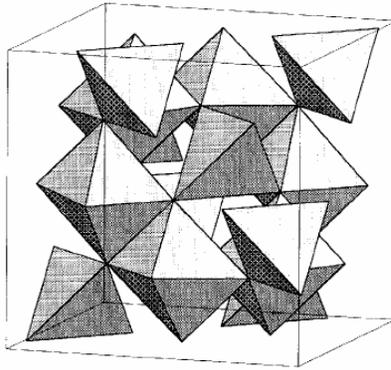


Gambar 4.14 Struktur ReO_3 .

Tungsten trioksida, WO_3 , adalah satu-satunya oksida yang menunjukkan berbagai transisi fasa dekat suhu kamar dan paling tidak ada tujuh polimorf yang dikenal. Polimorf-polimorf ini memiliki struktur tiga dimensi jenis ReO_3 tersusun atas oktahedra WO_6 yang berbagai sudut. Bila senyawa ini dipanaskan di vakum atau dengan tungsten serbuk terjadi reduksi dan berbagai oksida dengan komposisi yang rumit ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, dsb.) dihasilkan. Oksida molibdenum yang mirip juga dikenal dan oksida-oksida ini telah dianggap non-stoikiometrik sebelum A. Magneli menemukan bahwa sebenarnya senyawa-senyawa ini stoikiometrik.

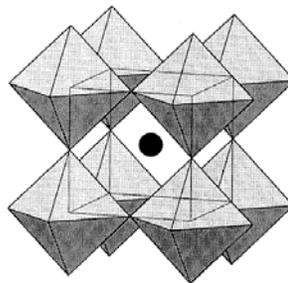
Oksida logam campuran

Spinel, MgAl_2O_4 , memiliki struktur dengan Mg^{2+} menempati $1/8$ lubang tetrahedral dan Al^{3+} menempati $1/2$ lubang oktahedral dari susunan *abc* atom oksigen (Gambar 4.15). Di antara oksida dengan komposisi $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$ (A^{2+} adalah Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, dan B^{3+} adalah Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, dan Rh), bila lubang tetrahedralnya diisi oleh A^{2+} dihasilkan **spinel normal**, bila diisi B^{3+} dihasilkanlah **spinel inversi**. Mineral spinel memiliki struktur spinel normal, sementara MgFe_2O_4 dan Fe_3O_4 memiliki struktur inversi. Energi penstabilan medan kristal (lihat bagian 6.2 (a)) berbeda bergantung apakah medan kristal atom oksigen berbentuk oktahedral atau tetrahedral. Oleh karena itu, bila komponen logamnya adalah logam transisi, perbedaan energinya merupakan faktor yang menentukan distribusi kation (apakah spinel normal atau invers yang akan diadopsi).



Gambar 4.15 Struktur spinel.

Perovskit, CaTiO_3 , adalah oksida ABO_3 (muatan netto A dan B menjadi $6+$), dan memiliki struktur dengan atom kalsium ada di pusat TiO_3 yang berstruktur ReO_3 (Gambar 4.16). Di antara senyawa jenis ini, BaTiO_3 , biasa disebut barium titanat, khususnya sangat penting. Material fungsional feroelektrik ini digunakan sebagai *device* resistans nonlinear (varistor).



Gambar 4.16 Struktur perovskit.

h Oksida unsur golongan 14

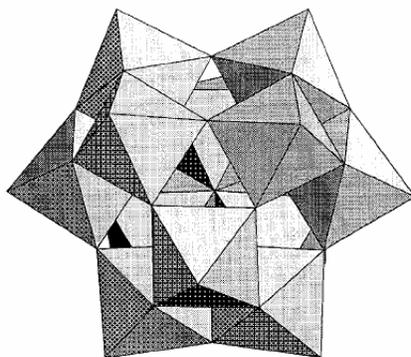
Walaupun GeO_2 memiliki struktur rutil, ada juga polimorfisme struktur kuarsa β . Ada germanium dengan berbagai struktur analog dengan silikat dan aluminosilikat. SnO_2 berstruktur rutil. SnO_2 digunakan sebagai elektrode transparan, katalis, dan banyak aplikasi lain. Pelapisan oksida timah di permukaan gelas meningkatkan reflektivitas gelas. PbO_2 berstruktur rutil. Timbal oksida

bersifat oksidator kuat dan digunakan dalam pembuatan bahan-bahan kimia, dan PbO_2 terbentuk pula di baterai timbal (aki).

i Asam isopoli, asam heteropoli, dan garam-garamnya

Terdapat banyak asam poliookso dan garam-garamnya dari Mo(VI) dan W (VI). Vanadium V (V), V (IV), Nb (V), dan Ta (V) membentuk asam poliookso walaupun jumlahnya terbatas. Asam poliookso adalah anion poli inti yang terbentuk dengan polimerisasi polihedra MO_6 yang menggunakan bersama sudut atau sisi. Poliookso yang hanya mengandung logam, oksigen, dan hidrogen disebut **asam isopoli** dan yang mengandung berbagai unsur lain (P, Si, logam transisi, dsb.) disebut **asam heteropoli**. Garam asam poli mengandung kation lawan seperti natrium atau amonium sebagai ganti proton. Sejarah asam poliookso dimulai dari J. Berzelius saat menemukan asam poliookso di tahun 1826, yakni pembentukan endapan kuning ketika ia mengasamkan larutan yang mengandung Mo(VI) dan P(V). Struktur asam poliookso kini telah dianalisis dengan analisis struktural kristal tunggal dengan sinar-X, NMR ^{17}O , dsb. Sebab kegunaannya yang luas di katalis dalam industri atau untuk penggunaan lain, asam poliookso kini telah dipelajari dengan detail.

Struktur Keggin. Anion heteropoliokso diungkapkan dengan rumus umum $[\text{X}^{n+}\text{M}^{12}\text{O}^{40}]^{(8-n)-}$ (M = Mo, W, dan X = B, Al, Si, Ge, P, As, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, dsb.) memiliki **struktur Keggin**, yang dielusidasi oleh J. F. Keggin tahun 1934 dengan menggunakan difraksi sinar-X serbuk. Misalnya struktur ion tungstat yang mengandung silikon, dengan 12 oktahedra WO_6 melingkungi tetrahedra SiO_4 dan empat kelompok oktahedra yang menggunakan bersama sisinya berhubungan satu sama lain dengan menggunakan bersama sudutnya, diperlihatkan di Gambar 4.17. Keempat atom oksigen yang berkoordinasi dengan atom silikon dalam tetrahedra SiO_4 juga menggunakan bersama tiga oktahedra WO_6 . Oleh karena itu, struktur keseluruhannya bersimetri T_d . Walaupun struktur Keggin agak rumit, struktur ini sangat simetris dan cantik dan merupakan struktur paling khas anion okso heteropoli. Berbagai tipe anion heteropoli lain juga dikenal.



Gambar 4.17 Struktur Keggin.

Anion poliokso dihasilkan dengan kondensasi satuan MO_6 dengan penghilangan H_2O bila MoO_4^{2-} bereaksi dengan suatu proton H^+ , sebagaimana diperlihatkan dalam reaksi:



Oleh karena itu, ukuran dan bentuk anion heteropoliokso dalam endapan kristal ditentukan oleh pilihan asam, konsentrasi, suhu atau kation lawan kristalisasi. Sejumlah studi kimia larutan anion yang terlarut telah dilakukan.

Anion heteropoliokso menunjukkan sifat-sifat oksidasi yang penting. Bila anion heteropoliokso mengandung ion logam berbilangan oksidasi tertinggi, anion tersebut akan tereduksi bahkan oleh bahan pereduksi sangat lemah dan menunjukkan valensi campuran. Bila anion Keggin direduksi dengan satu elektron, anion tersebut akan menunjukkan warna biru sangat tua. Ini menunjukkan bahwa struktur Keggin dipertahankan pada tahap ini dan anion poliokso mengabsorpsi elektron lagi dan beberapa ion M(V) dihasilkan. Jadi, anion heteropoliokso dapat digunakan sebagai tempat pembuangan elektron bagi yang kelebihan elektron, dan anion heteropoliokso menunjukkan reaksi foto-redoks.

Latihan 4.4. Apakah perbedaan utama struktur asam poli dan asam padat?

[Jawab] Walaupun asam poli adalah molekul dengan massa molekul tertentu, oksida padat biasa memiliki tak hingga banyaknya ikatan logam-oksigen.

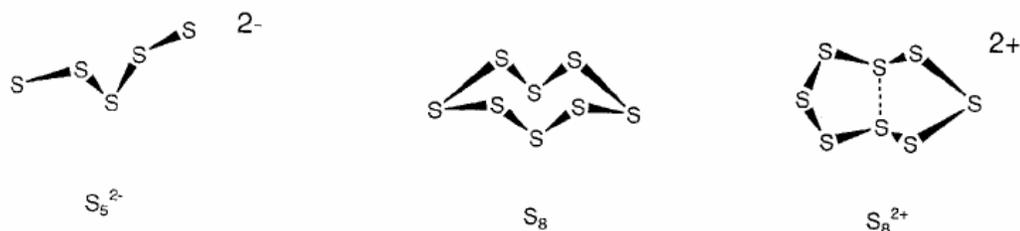
4.4 Khalkogen dan khalkogenida

a Unsu khalkogen

Belerang, selenium, dan telurium merupakan khalkogen. Unsur dan senyawa oksigen unsur-unsur golongan ini di periode yang lebih besar memiliki sifat yang berbeda. Akibat dari sifat keelektronegativannya yang lebih rendah dari keelektronegativan oksigen, senyawa-senyawa ini menunjukkan derajat ion yang lebih rendah dan kenaikan derajat kekovalenan ikatan, dan akibatnya derajat ikatan hidrogennya menjadi lebih kecil. Sebab orbital *d* kini telah ada, khalkogen memiliki fleksibilitas valensi yang lebih besar dan dapat dengan mudah terikat ke lebih dari dua atom lain. **Katenasi** adalah ikatan antara atom khalkogen yang sama dan baik zat sederhana maupun ion khalkogen memiliki berbagai struktur.

Isotop utama belerang adalah ^{32}S (kelimpahan 95.02%), ^{33}S (0.75%), ^{34}S (4.21%) dan ^{36}S (0.02%), dan terdapat juga enam isotop radioaktif. Di antara isotop-isotop ini, ^{33}S ($I=3/2$) digunakan untuk NMR. Karena rasio isotop belerang dari berbagai lokasi berbeda, keakuratan massa atom terbatas pada 32.07 ± 0.01 . Karena keelektronegativan belerang ($\chi = 2.58$) lebih kecil dari oksigen ($\chi = 3.44$) dan belerang adalah unsur yang lunak, derajat ion ikatan senyawa belerang rendah dan ikatan hidrogen senyawa belerang tidak terlalu besar. Unsur belerang memiliki banyak alotrop, seperti S_2 , S_3 , S_6 , S_7 , S_8 , S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} , S_{18} , S_{20} , dan S_x , yang mencerminkan kemampuan katenasi atom belerang.

Unsur belerang biasanya adalah padatan kuning dengan titik leleh 112.8°C disebut dengan belerang ortorombik (belerang α). Transisi fasa polimorf ini menghasilkan belerang monoklin (belerang β) pada suhu 95.5°C . Telah ditentukan pada tahun 1935 bahwa belerang-belerang ini mengandung molekul siklik berbentuk mahkota (Gambar 4.18). Karena bentuknya molekular, belerang larut dalam CS_2 . Tidak hanya cincin yang beranggotakan 8 tetapi cincin dengan anggota 6-20 juga dikenal, dan polimer belerang heliks adalah belerang bundar yang tak hingga. Molekul S_2 dan S_3 ada dalam fasa gas. Bila belerang dipanaskan, belerang akan mencair dan saat didinginkan menjadi makromolekul seperti karet. Keragaman struktur belerang terkatensi juga terlihat dalam struktur kation atau anion poli belerang yang dihasilkan dari reaksi redoks spesi yang terkatensi.



Gambar 4.18 Struktur S₅²⁻, S₈, dan S₈²⁺.

Selenium dipercaya memiliki enam isotop. ⁸⁰Se (49.7%) adalah yang paling melimpah dan ⁷⁷Se, dengan spin I = 1/2 sangat bermanfaat dalam NMR. Keakuratan massa atom selenium, 78.96±0.03, terbatas pada tempat dua desimal karena perubahan komposisi isotopnya. Di antara berbagai alotrop selenium, yang disebut dengan selenium merah adalah molekul Se₈ dengan struktur mirip mahkota dan melarut dalam CS₂. Selenium abu-abu metalik berstruktur polimer heliks. Selenium hitam, dengan struktur polimer yang rumit, juga melimpah.

Telurium juga memiliki 8 isotop stabil dan massa atomnya 127.60+0.03. ¹³⁰Te (33.8%) dan ¹²⁸Te (31.7%) adalah isotop yang paling melimpah, dan ¹²⁵Te dan ¹²³Te dengan I = 1/2 digunakan dalam NMR. Hanya ada satu bentuk kristalin telurium, yang berbentuk polimer rantai spiral yang menunjukkan sifat konduktivitas listrik.

b Kation dan anion poliatom khalkogen

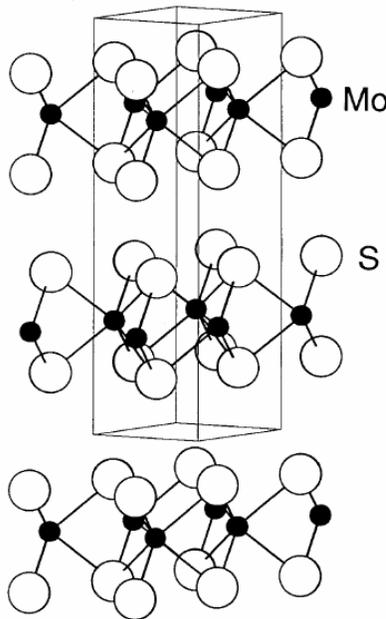
Telah lama dikenali larutan unsur khalkogen dalam asam sulfat menunjukkan warna biru, merah dan kuning yang cantik, kini spesi polikation yang memberikan warna ini, S₄²⁺, S₆⁴⁺, S₄²⁺, S₈²⁺, S₁₀²⁺, S₁₉²⁺ atau spesi atom-atom khalkogen lain, telah diisolasi dengan reaksi dengan AsF₅, *dsb.* dan strukturnya telah ditentukan. Misalnya, tidak seperti S₈ yang netral, S₈²⁺ mempunyai struktur siklik dan memiliki interaksi kopleng lemah antara dua atom belerang trans anular (Gambar 4.18).

Di pihak lain, garam logam alkali Na₂S₂, K₂S₅, dan garam logam alkali tanah BaS₃, garam logam transisi [Mo₂(S₂)₆]²⁻, kompleks anion polisulfida S_x²⁻ (x =1-6) Cp₂W(S₄), *dsb* dengan atom belerang saling terikat telah disintesis dan strukturnya telah ditentukan. Sebagaimana telah jelas belerang membentuk molekul S₈, belerang tidak seperti oksigen, cenderung membentuk katenasi. Oleh karena itu pembentukan ion polisulfida, dengan banyak atom belerang terikat, mungkin terjadi, dan berbagai polisulfan H₂S_x (x=2-8) telah disintesis.

c Sulfida logam

Disulfida berlapis, MS_2 , adalah logam transisi sulfida yang penting. Logam sulfida ini menunjukkan dua jenis struktur. Yang pertama memiliki lingkungan logam dalam kordinasi prisma segitiga dan yang lain ion logamnya dalam koordinasi oktahedral.

MoS_2 adalah senyawa molibdenum sulfida yang paling stabil berwarna hitam. L. Pauling menentukan struktur MoS_2 pada tahun 1923. Strukturnya dibangun oleh lapisan dua lapisan belerang dan di antaranya ada lapisan molibdenum yang terinterkalasi (Gambar 4.19). Atau, dua lapisan belerang ditumpuk dan lapisan molibdenum dimasukkan diantaranya. Oleh karena itu, lingkungan koordinasi setiap molibdenum adalah prisma segitiga atom belerang. Karena tidak ada ikatan antara lapisan belerang, lapisan itu mudah menggelincir satu sama lain, menghasilkan efek pelumas seperti grafit. MoS_2 digunakan sebagai pelumas padat yang ditambahkan ke oli dan digunakan sebagai katalis dalam reaksi hidrogenasi.

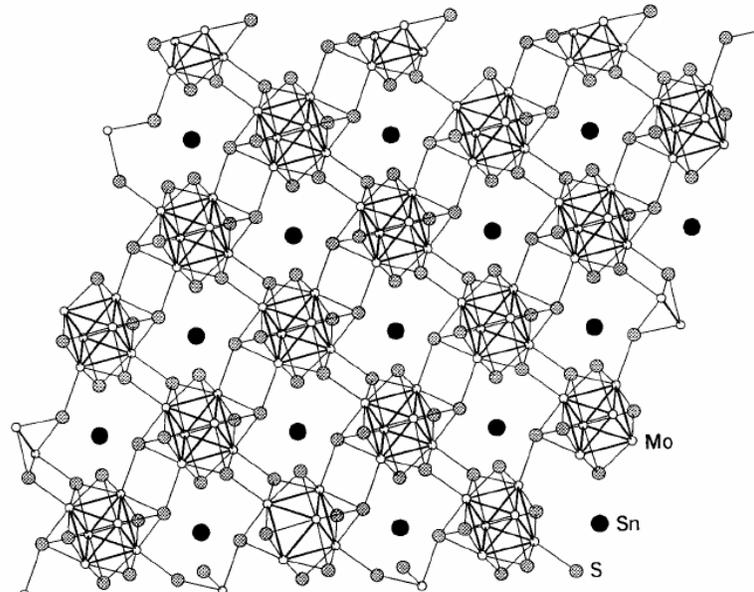


Gambar 4.19 Struktur MoS_2 .

ZrS_2 , TaS_2 , dsb memiliki struktur CdI_2 , yang memiliki atom logam dalam koordinasi oktahedral yang terbangun oleh atom belerang.

Senyawa fasa Chevrel. Ada senyawa superkonduktor yang disebut dengan fasa Chevrel yang merupakan contoh penting senyawa khalkogenida molibdenum dengan rumus umum $M_xMo_6X_8$

(M = Pb, Sn, dan Cu; X = S, Se, dan Te), dan enam atom molibdenum membentuk kluster oktahedral reguler dan delapan atom khalkogen menutup kedelapan muka kluster. Satuan kluster ini dihubungkan secara 3-dimensi (Gambar 4.20). Karena struktur kluster atom molibdenum mirip dengan kluster molibdenum diklorida, $\text{MoCl}_2 (= \text{MO}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$, kimia struktur senyawa ini telah mendapat perhatian besar seperti juga sifat-sifat fisiknya.



Gambar 4.20 Struktur SnMo_6S_8 .

4.5 Halogen dan halida

Asal kata **halogen** adalah bahasa Yunani yang berarti produksi garam dengan reaksi langsung dengan logam. Karena kereaktifannya yang sangat tinggi, halogen ditemukan di alam hanya dalam bentuk senyawa. Sifat dasar ditunjukkan dalam Tabel 4.6 dan Tabel 4.7. Konfigurasi elektron halogen adalah ns^2np^5 , dan halogen kekurangan satu elektron untuk membentuk struktur gas mulia yang merupakan kulit tertutup. Jadi atom halogen mengeluarkan energi bila menangkap satu elektron. Jadi, perubahan entalpi reaksi $\text{X}(\text{g}) + \text{e} \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$ bernilai negatif. Walaupun afinitas elektron didefinisikan sebagai perubahan energi penangkapan elektron, tanda positif biasanya digunakan. Agar konsisten dengan perubahan entalpi, sebenarnya tanda negatif yang lebih tepat.

Tabel 4.6 Sifat halogen

	energi ionisasi (kJ mol ⁻¹)	Keelektronegativan χ_P	Jari-jari ion r(X ⁻) (pm)
F	1680.6	3.98	133
Cl	1255.7	3.16	181
Br	1142.7	2.96	196
I	1008.7	2.66	220

Tabel 4.7 Sifat molekul halogen

	jarak-antaratomik r(X-X) (pm)	mp °C	bp °C	warna
F ₂	143	-218.6	-188.1	gas tidak berwarna
Cl ₂	199	-101.0	-34.0	gas kuning kehijauan
Br ₂	228	-7.75	59.5	cairan merah tua
I ₂	266	113.6	185.2	padatan ungu violet

Afinitas elektron khlorin (348.5 kJmol⁻¹) adalah yang terbesar dan fluorin (332.6 kJmol⁻¹) nilainya terletak di antara afinitas elektron khlorin dan bromin (324.7 kJmol⁻¹). Keelektronegativan fluorin adalah yang tertinggi dari semua halogen.

Karena halogen dihasilkan sebagai garam logam, unsurnya dihasilkan dengan elektrolisis. Fluorin hanya berbilangan oksidasi -1 dalam senyawanya, walaupun bilangan oksidasi halogen lain dapat bervariasi dari -1 ke +7. Astatin, At, tidak memiliki nuklida stabil dan sangat sedikit sifat kimianya yang diketahui.

a Produksi halogen

Fluorin memiliki potensial reduksi tertinggi ($E = +2.87$ V) dan kekuatan oksidasi tertinggi di antara molekul halogen. Fluorin juga merupakan unsur non logam yang paling reaktif. Karena air akan dioksidasi oleh F₂ pada potensial yang jauh lebih rendah (+1.23 V) gas fluorin tidak dapat dihasilkan dengan elektrolisis larutan dalam air senyawa fluorin. Karena itu, diperlukan waktu

yang panjang sebelum unsur fluorin dapat diisolasi, dan F. F. H. Moisson akhirnya dapat mengisolasinya dengan elektrolisis KF dalam HF cair. Sampai kini fluorin masih dihasilkan dengan reaksi ini.

Klorin, yang sangat penting dalam industri kimia anorganik, dihasilkan bersama dengan natrium hidroksida. Reaksi dasar untuk produksi klorin adalah elektrolisis larutan NaCl dalam air dengan proses pertukaran ion. Dalam proses ini gas klorin dihasilkan dalam sel di anoda dan Na^+ bergerak ke katoda bertemu dengan OH^- membentuk NaOH.

Latihan 4.5 Mengapa klorin dapat dihasilkan dengan elektrolisis larutan NaCl dalam air?

[Jawab] Walaupun potensial reduksi klorin lebih tinggi (+1.36 V) dari oksigen (+1.23 V), potensial reduksi oksigen dapat dinaikkan (potensial lebih = *overvoltage*) bergantung pada pemilihan elektroda yang digunakan dalam proses elektrolisis.

Bromin didapatkan dengan oksidasi Br^- dengan gas klorin dalam air garam. Mirip dengan itu, iodin dihasilkan dengan melewati gas klorin melalui air garam yang mengandung ion I^- . Karena gas alam yang didapatkan di Jepang ada bersama di bawah tanah dengan air garam yang mengandung I^- , Jepang adalah negara utama penghasil iodin.

Anomali fluorin.

Fluorin molekular memiliki titik didih yang sangat rendah. Hal ini karena kesukaran polarisasinya akibat elektronnya ditarik dengan kuat ke inti atom fluorin. Karena keelektronegativan fluorin sangat besar ($\chi=3.98$) dan elektron bergeser ke F, keasaman yang tinggi akan dihasilkan pada atom yang terikat pada F. Karena jari-jari ionik F^- yang kecil, bilangan oksidasi yang tinggi distabilkan, dan oleh karena itu senyawa dengan bilangan oksidasi rendah seperti CuF tidak dikenal, tidak seperti senyawa seperti IF_7 dan PtF_6 .

Pseudohalogen Karena ion sianida CN^- , ion azida N_3^- dan ion tiosianat, SCN^- , dsb. membentuk senyawa yang mirip dengan yang dibentuk ion halida, ion-ion tersebut disebut dengan **ion pseudohalida**. Ion pseudohalida membentuk molekul pseudohalogen seperti sianogen $(\text{CN})_2$, hidrogen sianida HCN, natrium tiosianat NaSCN, dsb. Perubahan kecil efek sterik dan elektronik yang tidak mungkin dilakukan hanya dengan ion halida membuat pseudohalogen sangat bermanfaat dalam kimia kompleks logam transisi.

Polihalogen. Selain molekul halogen biasa, molekul polihalogen dan halogen campuran seperti BrCl , IBr , ICl , ClF_3 , BrF_5 , IF_7 dsb juga ada. Anion dan kation polihalogen seperti I_3^- , I_5^- , I_3^+ , dan I_5^+ , juga dikenal.

b Senyawa oksigen

Walaupun dikenal banyak oksida biner halogen (terdiri hanya atas halogen dan oksigen), sebagian besar senyawa ini tidak stabil. Oksigen difluorida OF_2 merupakan senyawa oksida biner halogen yang paling stabil. Senyawa ini adalah bahan fluorinasi yang sangat kuat dan dapat menghasilkan plutonium heksafluorida PuF_6 dari logam plutonium. Sementara oksigen khlorida, Cl_2O , digunakan untuk memutihkan pulp dan pemurnian air. Senyawa ini dihasilkan *in situ* dari ClO_3^- , karena tidak stabil.

Asam hipokhlorit, HClO , asam khlorit, HClO_2 , asam khlorat, HClO_3 , dan asam perkhlorat, HClO_4 adalah asam okso khlorin dan khususnya asam perkhlorat adalah bahan pengoksidasi kuat sekaligus asam kuat. Walaupun asam dan ion analog dari halogen lain telah dikenal lama, BrO_4^- baru disintesis tahun 1968. Sekali telah disintesis ion ini tidak kurang stabil dibandingkan ClO_4^- atau IO_4^- , menyebabkan orang heran mengapa tidak disintesis orang sebelumnya. Walaupun ClO_4^- sering digunakan untuk mengkristalkan kompleks logam transisi, bahan ini eksplosif dan harus ditangani dengan hati-hati.

c Halida non logam

Halida hampir semua non logam telah dikenal, termasuk fluorida bahkan dari gas mulia kripton, Kr , dan xenon, Xe . Walaupun fluorida menarik karena sifat uniknya sendiri, halida biasanya sangat penting sebagai reaktan untuk berbagai senyawa non logam dengan mengganti halogen dalam sintesis anorganik (Tabel 4.8).

Tabel 4.8 Khlorida dan flourida khas non logam.

	1	2	12	13	14	15	16	17	18
2	LiCl	BeCl ₂		BF ₃	CCl ₄	NF ₃	OF ₂		
3	NaCl	MgCl ₂		AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃ PCl ₅	S ₂ Cl ₂ SF ₆	ClF ₃ ClF ₅	
4	KCl	CaCl ₂	ZnCl ₂	GaCl ₃	GeF ₂ GeCl ₄	AsCl ₃ AsF ₅	Se ₂ Cl ₂ SeF ₅	BrF ₃ BrF ₅	KrF ₂
5	RbCl	SrCl ₂	CdCl ₂	InCl InCl ₃	SnCl ₂ SnCl ₄	SbCl ₃ SbF ₅	Te ₄ Cl ₁₆ TeF ₆	IF ₅ IF ₇	XeF ₂ XeF ₆
6	CsCl	BaCl ₂	Hg ₂ Cl ₂ HgCl ₂	TlCl TlCl ₃	PbCl ₂ PbCl ₄	BiCl ₃ BiF ₅			

Boron trifluorida, BF₃, adalah gas tak berwarna (mp -127 °C dan bp -100 °C) yang memiliki bau mengiritasi dan beracun. Boron trifluorida digunakan sebagai katalis untuk reaksi jenis Friedel-Crafts. BF₃ juga digunakan sebagai katalis untuk polimerisasi kationik. BF₃ berada di fasa gas sebagai molekul monomer triangular dan membentuk aduk (*aduct* ikatan koordinasi) dengan basa Lewis amonia, amina, eter, fosfin, dsb. sebab sifat asam Lewisnya yang kuat. Aduk dietiler, (C₂H₅)₂O:BF₃, adalah cairan yang dapat didistilasi dan digunakan sebagai reagen biasa. Aduk ini merupakan reaktan untuk preparasi diboran, B₂H₆. Tetrafluoroborat, BF₄⁻, adalah anion tetrahedral yang dibentuk sebagai aduk BF₃ dengan garam logam alkali, garam perak dan NOBF₄ serta asam bebas HBF₄ mengandung anion ini. Karena kemampuan koodinasinya lemah, anion ini digunakan untuk kristalisasi kompleks kation logam transisi sebagai ion lawan seperti ClO₄⁻. AgBF₄ dan NOBF₄ juga bermanfaat sebagai bahan pengoksidasi 1-e kompleks.

Tetrakhlorosilan, SiCl₄, adalah cairan tak berwarna (mp -70 °C dan bp 57.6 °C). Senyawa ini berupa molekul tetrahedral reguler, dan bereaksi secara hebat dengan air membentuk asam silisik dan asam khlorida. Senyawa ini sangat bermanfaat sebagai bahan baku produksi silikon murni, senyawa silikon organik dan silikone (*silicone*).

Fosfor trifluorida, PF₃, adalah gas tak berwarna, tak berbau, dan sangat beracun (mp -151.5 °C dan bp -101.8 °C). Molekulnya berbentuk piramida segitiga. Karena senyawa ini penarik elektron seperti CO, PF₃ dapat menjadi ligan dan membentuk kompleks logam yang analog dengan kompleks logam karbonil.

Fosfor pentaklorida, PCl_5 , adalah zat kristalin tak berwarna (tersublimasi tetapi terdekomposisi pada $160\text{ }^\circ\text{C}$). Molekulnya berbentuk trigonal bipiramid dalam wujud gas, tetapi dalam kristal berupa pasangan ion $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ pada fasa padat. Walaupun senyawa ini bereaksi hebat dengan air dan menjadi asam fosfat dan asam klorida, PCl_5 larut dalam CS_2 dan CCl_4 . PCl_5 sangat bermanfaat untuk klorinasi senyawa organik.

Arsen pentafluorida, AsF_5 , adalah gas tak berwarna (mp $-79.8\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp $-52.9\text{ }^\circ\text{C}$). Molekulnya adalah trigonal bipiramida. Walaupun senyawa ini terhidrolisis, senyawa ini larut dalam pelarut organik. AsF_5 adalah penangkap elektron yang kuat, senyawa ini dapat membentuk kompleks donor-akseptor dengan donor elektron.

Belerang heksafluorida, SF_6 , adalah gas tak berwarna dan tak berbau (mp. $-50.8\text{ }^\circ\text{C}$ dan titik sublimasi $-63.8\text{ }^\circ\text{C}$). Molekulnya berbentuk oktahedral. SF_6 secara kimia tidak stabil dan sukar larut dalam air. Karena SF_6 memiliki sifat penahan panas yang istimewa, tidak mudah terbakar dan tahan korosi, SF_6 digunakan sebagai insulator tegangan tinggi.

Belerang klorida, S_2Cl_2 , adalah cairan berwarna oranye (mp $-80\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp $138\text{ }^\circ\text{C}$). Mempunyai struktur yang sama dengan hidrogen peroksida. Mudah larut dalam pelarut organik. S_2Cl_2 sebagai senyawa anorganik industri, digunakan dalam skala besar untuk vulkanisasi karet, dsb.

d Halida logam

Banyak logam halida dibentuk oleh kombinasi 80 unsur logam dan empat halogen (Tabel 4.8, Tabel 4.9). Karena terdapat lebih dari satu bilangan oksidasi khususnya logam transisi, dikenal beberapa jenis halida logam transisi. Halida ini sangat penting sebagai bahan awal preparasi senyawa logam, dan kimia anorganik senyawa logam bergantung pada halida logam. Ada halida rantai 1-dimensi, lapisan 2-dimensi, dan 3-dimensi, tetapi beberapa di antaranya adalah padatan kristalin molekular. Penting dicatat halida logam transisi anhidrat biasanya senyawa padat dan hidratnya adalah senyawa koordinasi dengan ligan air. Karena kedimensionalan struktur adalah merupakan aspek paling menarik dalam struktur dan sintesis, halida khas dideskripsikan dengan urutan dimensinya.

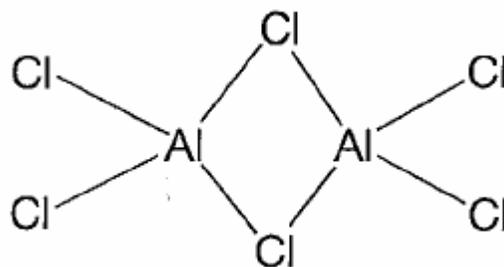
Tabel 4.9 Fluorida dan Klorida khas logam transisi.

Bilangan Noksidasi	3	4	5	6	7	8	9	10	11
+1	ScCl YCl LaCl	ZrCl HfCl							CuCl AgCl AuCl
+2		TiCl ₂	VCl ₂	CrCl ₂ MoCl ₂ WCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₂ RuCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂ PdCl ₂ PtCl ₂	CuCl ₂
+3	ScF ₃ YCl ₃ LaF ₃	TiCl ₃ ZrCl ₃	VCl ₃	CrCl ₃ MoCl ₃ WCl ₃	ReCl ₃	FeCl ₃ RuCl ₃ OsCl ₃	CoF ₃ RhCl ₃ IrCl ₃		AuCl ₃
+4		TiCl ₄ ZrCl ₄ HfCl ₄	VCl ₄ NbCl ₄ TaCl ₄	CrF ₄ MoCl ₄ WCl ₄	ReCl ₄			PtCl ₄	
+5			VF ₅ NbCl ₅ TaCl ₅	CrF ₅ MoCl ₅ WCl ₅	ReCl ₅	OsF ₅	IrF ₅	PtF ₅	
+6				WCl ₆	ReF ₆	OsF ₆	IrF ₆	PtF ₆	
+7					ReF ₇	OsF ₇			

Halida molekular

Merkuri(II) klorida, HgCl₂. HgCl₂ adalah kristal tak berwarna larut dalam air dan etanol. HgCl₂ adalah molekul lurus triatomik dalam fasa bebasnya. Namun, selain dua atom khlorin, empat khlorin dari molekul di dekatnya menempati koordinasi dan merkuri menjadi heksakoordinat dalam keadaan kristalin. Senyawa ini sangat toksik dan digunakan untuk mengawetkan kayu, dsb.

Aluminum triklorida, AlCl₃. Kristal tak berwarna (mp 190 °C (2.5 atm) dan bp. 183 °C) yang tersublimasi bila dipanaskan. AlCl₃ melarut dalam etanol dan eter. AlCl₃ adalah asam Lewis dan membentuk aduk dengan berbagai basa. AlCl₃ dalam cairan dan gas terdiri atas molekul yang berupa dimer aluminum tetrakoordinasi dengan jembatan khlorin (Gambar 4.21), dan berstruktur lamelar bila kristalin. AlCl₃ digunakan dalam katalis asam Lewis Friedel Craft, dsb.



Gambar 4.21 Struktur aluminum klorida.

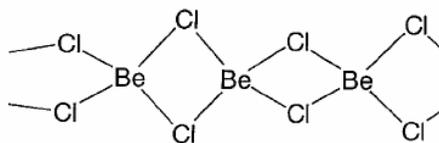
Timah (IV) klorida, cairan tak berwarna (mp $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan bp $114\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dalam fasa gas berupa molekul tetrahedral.

Titanium (IV) klorida, TiCl_4 . Cairan tak berwarna (mp $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan bp $136.4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Molekul gasnya adalah tetrahedral mirip timah(IV) klorida. TiCl_4 digunakan sebagai komponen katalis Ziegler Natta.

Halida mirip rantai

Emas iodida, padatan putih kekuningan. Dua atom iod berkoordinasi pada atom emas dan senyawanya mempunyai struktur rantai 1 dimensi zig zag.

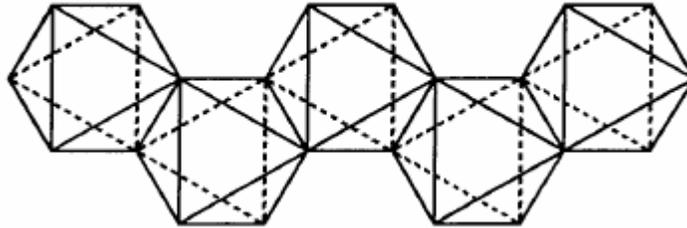
Berilium klorida, BeCl_2 . Kristal tak berwarna (mp $405\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan bp $520\text{ }^{\circ}\text{C}$). Menyerap air dan larut dalam air dan etanol. Berilium tetrakoordinat membentuk rantai 1 dimensi melalui jembatan klorin (Gambar 4.22). Dalam fasa gas, merupakan molekul berbentuk lurus berkoordinasi dua. BeCl_2 adalah asam Lewis dan digunakan sebagai katalis reaksi Friedel-Crafts.



Gambar 4.22 Struktur berilium klorida.

Paladium khlorida, PdCl_2 adalah padatan merah. Dalam tipe α , atom paladium yang berkoordinasi empat membentuk rantai 1-dimensi dengan jembatan ganda khlorin. Dihidratnya menyerap air dan larut dalam air, etanol, aseton, dsb. Bila PdCl_2 dilarutkan dalam asam khlorida, akan terbentuk $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ berkoordinasi empat bujur sangkar. PdCl_2 digunakan dalam katalis proses Wacker, yang merupakan proses oksidasi olefin, juga sebagai katalis dalam berbagai reaksi organik.

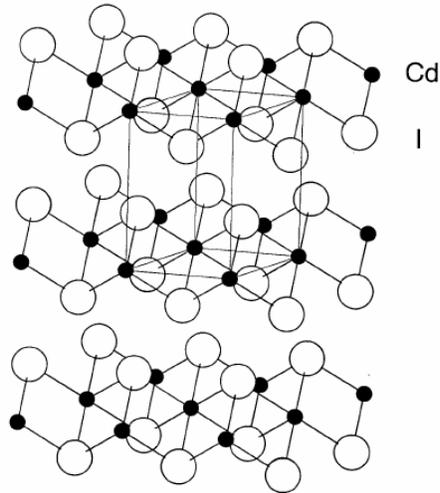
Zirkonium(IV) tetrakhlorida, ZrCl_4 . Kristal tak berwarna (tersublimasi di atas $331\text{ }^\circ\text{C}$). Zirkonium berkoordinasi oktahedral dan membentuk rantai zig zag jembatan melalui jembatan khlorin (Gambar 4.23). Senyawa ini bersifat higroskopik dan larut dalam air, etanol, dsb. ZrCl_4 digunakan sebagai katalis Friedel-Crafts dan sebagai komponen katalis polimerisasi olefin.



Gambar 4.23 struktur zirkonium (IV) khlorida.

Halida berlapis

Kadmium iodida, CdI_2 , kristal tak berwarna (mp $388\text{ }^\circ\text{C}$ dan bp 787°C). CdI_2 mempunyai struktur CdI_2 dengan lapisan yang terdiri atas oktahedral CdI_6 menggunakan bersama sisinya (Gambar 4.24). Dalam fasa gas, CdI_2 membentuk molekul triatomik lurus. CdI_2 larut dalam air, etanol, aseton, dsb.



Gambar 4.24 Struktur CdI_2 .

Kobal(II) klorida, CoCl_2 . Kristal biru (mp 735 °C dan mp 1049 °C) memiliki struktur CdCl_2 . CoCl_2 bersifat higroskopik dan menjadi merah muda bila mengabsorpsi air. CoCl_2 juga larut dalam etanol dan aseton. Heksahidratnya berwarna merah dan merupakan senyawa koordinasi dengan air merupakan ligan.

Besi (II)klorida, FeCl_2 , kristal kuning kehijauan (mp 670-674 °C). Memiliki struktur kadmium klorida, dan larut dalam air dan etanol. Hidratnya, yang terkoordinasi dengan sejumlah air (6, 4, 2), didapatkan dari larutan FeCl_2 dalam asam klorida.

Besi(III)klorida, FeCl_3 , kristal coklat tua (mp 306 °C dan menyublim). FeCl_3 memiliki struktur lamelar dengan besi berkoordinasi secara tetrahedral dengan enam ligan klorin. Dalam fasa gas, FeCl_3 memiliki struktur dimer yang berjembatan klorin mirip dengan aluminium klorida.

Struktur 3-dimensi

Natrium klorida, NaCl , padatan tak berwarna (mp 801 °C dan bp 1413 °C). NaCl memiliki struktur garam dapur. Dalam fasa gas, NaCl adalah molekul dua atom. Walaupun larut dalam gliserol maupun air, NaCl sukar larut dalam etanol. Kristal tunggal berukuran besar digunakan sebagai prisma untuk spektrometer inframerah.

Cesium khlorida, CsCl. Padatan kristal tak berwarna (mp 645 °C, bp 1300 °C). Walaupun memiliki struktur CsCl, CsCl akan berubah menjadi struktur NaCl pada 445 °C. Dalam fasa gas, CsCl adalah molekul dwiatom.

Tembaga (I) khlorida, CuCl. Kristal tak berwarna (mp 430 °C dan bp 1490 °C), berstruktur ZnS dan empat khlorin terkoordinasi dengan tembaga membentuk tetrahedral.

Kalsium khlorida, CaCl₂. Kristal tak berwarna (mp 772 °C dan bp di atas 1600 °C). CaCl₂ berstruktur rutil terdistorsi dan kalsium dikelilingi oleh enam khlorin dalam koordinasi oktahedral. CaCl₂ larut dalam air, etanol, dan aseton. CaCl₂ menyerap air dan digunakan sebagai desikan. Dikenal hidratnya dengan 1, 2, 4, atau 6 molekul air terkoordinasi.

Kalsium fluorida, CaF₂. Kristal tak berwarna (mp 1418 °C dan bp 2500 °C), memiliki struktur fluorit, merupakan bahan baku paling penting senyawa flourin. Kristal tunggal dengan kualitas yang baik digunakan dalam prisma spektrometer dan lensa fotografi.

Kromium(II) khlorida, CrCl₂. Kristal tak berwarna (mp 820 °C dan menyublim), berstruktur rutil terdistorsi, melarut dengan baik di air menghasilkan larutan berwarna biru.

Kromium(III) khlorida, CrCl₃. Kristal merah jingga (mp. 115 °C dan terdekomposisi pada 1300 °C). Ion Cr³⁺ menempati dua pertiga lubang oktahedral secara bergantian dalam lapisan hvp Cl⁻. CrCl₃ tidak larut dalam air, etanol dan aseton.

Latihan 4.6 Mengapa padatan halida logam melarut dalam air?

[Jawab] Sebab padatan itu bereaksi dengan air, ion halidanya menjadi terkoordinasi dengan molekul air.

4.6 Gas mulia dan senyawanya

a Gas mulia

Di abad ke-18, H. Cavendish menemukan komponen yang inert di udara. Di tahun 1868, suatu garis di spektrum sinar matahari yang tidak dapat diidentifikasi ditemukan dan disarankan garis tersebut disebabkan oleh unsur baru, helium. Berdasarkan fakta ini, di akhir abad ke-19 W. Ramsay mengisolasi He, Ne, Ar, Kr, dan Xe dan dengan mempelajari sifat-sifatnya ia dapat

menunjukkan bahwa gas-gas tersebut adalah unsur baru. Walaupun argon berkelimpahan hampir 1% di udara, unsur ini belum diisolasi hingga Ramsay mengisolasinya dan gas mulia sama sekali tidak ada dalam tabel periodiknya Mendeleev. Hadiah Nobel dianugerahkan pada Ramsay tahun 1904 atas keberhasilannya ini.

Gas mulia ditemukan di dekat golongan halogen dalam tabel periodik. Karena unsur gas mulia memiliki konfigurasi elektron yang penuh, unsur-unsur tersebut tidak reaktif dan senyawanya tidak dikenal. Akibatnya gas-gas ini dikenal dengan gas inert. Namun, setelah penemuan senyawa gas-gas ini, lebih tepat untuk menyebutnya dengan unsur gas mulia, seperti yang digunakan di sini.

Walaupun kelimpahan helium di alam dekat dengan kelimpahan hidrogen, helium sangat jarang dijumpai di bumi karena lebih ringan dari udara. Helium berasal dari reaksi inti di matahari dan terlindung di bawah kerak bumi. Helium diekstraksi sebagai hasil samping gas alam dari daerah-daerah khusus (khususnya Amerika Utara). Karena titik leleh helium adalah yang terendah dari semua zat (4.2 K), helium sangat penting dalam sains suhu rendah dan superkonduktor. Lebih lanjut, karena ringan helium digunakan dalam balon udara, dsb. Karena argon didapatkan dalam jumlah besar ketika nitrogen dan oksigen dipisahkan dari udara, argon digunakan meluas dalam metalurgi, dan industri serta laboratorium yang memerlukan lingkungan bebas oksigen.

b Senyawa gas mulia

Xenon, Xe, bereaksi dengan unsur yang paling elektronegatif, misalnya fluorin, oksigen, dan klorin dan dengan senyawa yang mengandung unsur-unsur ini, misalnya platinum fluorida, PtF_6 . Walaupun senyawa xenon pertama dilaporkan tahun 1962 sebagai XePtF_6 , penemunya N. Bartlett, kemudian mengoreksinya sebagai campuran senyawa $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_x$ ($x=1-2$). Bila campuran senyawa ini dicampurkan dengan gas fluorin dan diberi panas atau cahaya, fluorida XeF_2 , XeF_4 , dan XeF_6 akan dihasilkan. XeF_2 berstruktur bengkok, XeF_4 bujur sangkar, dan XeF_6 oktahedral terdistorsi. Walaupun preparasi senyawa ini cukup sederhana, namun sukar untuk mengisolasi senyawa murninya, khususnya XeF_4 .

Hidrolisis fluorida-fluorida ini akan membentuk oksida. XeO_3 adalah senyawa yang sangat eksplosif. Walaupun XeO_3 stabil dalam larutan, larutannya adalah oksidator sangat kuat. Tetraoksida XeO_4 adalah senyawa xenon yang paling mudah menguap. $M[\text{XeF}_8]$ (M adalah Rb dan Cs) sangat stabil tidak terdekomposisi bahkan dipanaskan hingga 400 °C sekalipun. Jadi,

xenon membentuk senyawa dengan valensi dua sampai delapan. Fluorida-fluorida ini digunakan juga sebagai bahan fluorinasi.

Walaupun kripton dan radon diketahui juga membentuk senyawa, senyawa kripton dan radon jarang dipelajari karena ketidakstabilannya dan sifat radioaktifnya yang membuat penanganannya sukar.

Penemuan gas mulia

H. Bartlett mempelajari sifat platina fluorida PtF_6 tahun 1960-an, dan mensintesis O_2PtF_6 . Penemuan ini sangat fenomenal dalam kimia anorganik karena percobaan dengan yang analog dengan xenon, yang memiliki energi ionisasi (1170 kJmol^{-1}) cukup dekat dengan energi ionisasi O_2 (1180 kJmol^{-1}), menghasilkan penemuan dramatis, yakni senyawa XePtF_6 .

Senyawa gas mulia belum pernah dipreparasi sebelum laporan ini, walaupun berbagai usaha telah dilakukan demikian gas mulia ditemukan. W. Ramsay mengisolasi gas mulia dan menambahkan golongan baru dalam tabel periodik di akhir abad ke-19. Di tahun 1894, F. F. H. Moisson, yang terkenal dengan isolasi F_2 , mereaksikan 100 cm^3 argon yang diberikan oleh Ramsay dengan gas fluorin dengan menggunakan loncatan listrik tetapi gagal mempreparasi argon fluorida. Di awal abad ini, A. von Antropoff melaporkan sintesis senyawa kripton KrCl_2 , tetapi belakangan diketahui ia melakukan kesalahan.

L. Pauling telah meramalkan keberadaan KrF_6 , XeF_6 , dan H_4XeO_6 , dan mengantisipasi sintesisnya. Di tahun 1932, seorang *fellow* riset, A. L. Kaye, di laboratoriumnya D. M. L. Yost di Caltech, tempat Pauling juga bekerja, berusaha mempreparasi senyawa gas mulia. Walaupun preparasi yang dilakukannya rumit dan penuh semangat, usaha untuk mempreparasi senyawa xenon dengan mengalirkan arus lucutan melalui campuran gas xenon, fluorin, atau khlorin tidak berhasil. Pauling, dikabarkan setelah kegagalan itu, tidak berminat lagi dalam studi senyawa gas mulia.

Walaupun R. Hoppe dari Jerman memprediksikan dengan pertimbangan teoritik bahwa senyawa XeF_2 dan XeF_4 bakal ada, jauh sebelum penemuan Bartlett, ia sendiri melakukan sintesis setelah mengetahui penemuan Bartlett. Sekali suatu senyawa jenis tertentu telah dipreparasi, senyawa analognya dipreparasi satu demi satu. Ini juga umum dalam kimia sintetik di masa-masa selanjutnya, dan sekali lagi ini menunjukkan pentingnya penemuan pertama.

Soal

4.1 Tuliskan persamaan setimbang preparasi diboran.

- 4.2 Tuliskan persamaan setimbang preparasi trietilfosfin.
- 4.3 Tuliskan persamaan setimbang preparasi osmium tetroksida.
- 4.4 Deskripsikan reaksi dasar metoda fosfomolibdat yang digunakan untuk mendeteksi ion fosfat.
- 4.5 Gambarkan struktur paladium diklorida anhidrat dan deskripsikan reaksinya bila dilarutkan dalam asam klorida.
- 4.6 Deskripsikan reaksi kobal diklorida anhidrat bila dilarutkan dalam air.
- 4.7 Gambarkan struktur fosfor pentafluorida.

5 Kimia Logam Golongan Utama

Logam menunjukkan kilap, konduktor panas dan listrik yang baik, mudah dibentuk dan duktil. Sifat-sifat seperti ini khas logam, walaupun definisi atom logam dan ion tidak sederhana. Unsur logam membentuk oksida basa, hidroksida dalam bilangan oksidasi +1 atau +2 dan menjadi kation. Semua unsur transisi adalah logam, sementara golongan utama diklasifikasikan atas logam dan non logam. Germanium dan polonium dapat dimasukkan sebagai logam. Boron, silikon, germanium, arsen, antimon, selenium, dan telurium menunjukkan sedikit ciri logam dan unsur-unsur ini sering disebut metaloid.

5.1 Logam golongan 1

Golongan 1 disebut juga **logam alkali**. Logam alkali melimpah dalam mineral dan di air laut. Khususnya, natrium, Na, di kerak bumi adalah keempat setelah Al, Fe, dan Ca. Walaupun keberadaan ion natrium dan kalium telah dikenali sejak lama, sejumlah usaha untuk mengisolasi logam ini dari larutan air garamnya gagal sebab kereaktifannya yang tinggi pada air. Kalium (1807) dan tidak lama setelahnya natrium diisolasi dengan mengelektrolisis garam leleh KOH atau NaOH oleh H. Davy di abad ke-19. Litium Li ditemukan sebagai unsur baru di tahun 1817, dan Davy segera setelah itu mengisolasinya dari Li_2O dengan elektrolisis. Rubidium, Rb dan Cesium, Cs, ditemukan sebagai unsur baru dengan teknik spektroskopi tahun 1861. Fransium, Fr, ditemukan dengan menggunakan teknik radiokimia tahun 1939, kelimpahan alaminya sangat rendah.

Tabel 5.1 sifat-sifat logam golongan 1.

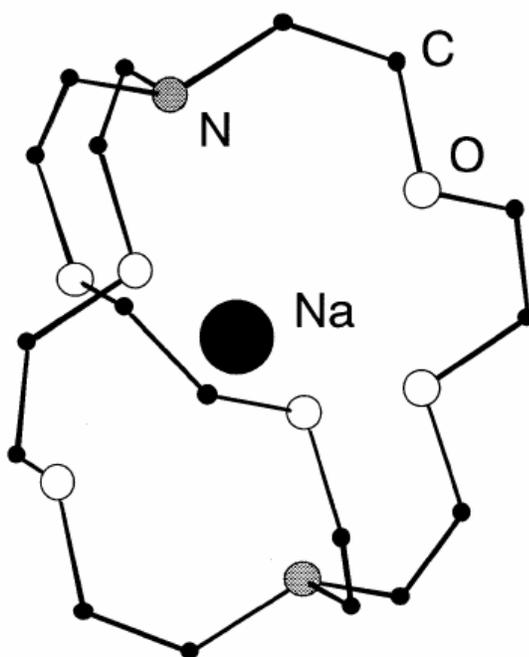
	mp (°C)	bp (°C)	d(20 °C) (g cm ⁻³)	E ⁰ (V) M ⁺ +e ⁻	I (kJ mol ⁻¹)
Li	181	1342	0.534	-3.04	520
Na	98	883	0.968	-2.71	496
K	63	759	0.856	-2.93	419
Rb	39	688	1.532	-2.98	403
Cs	28	671	1.90	-3.03	376

Terlihat di Tabel 5.1, titik leleh, titik didih dan kerapatan logam alkali rendah dan logam-logam itu sangat lunak. Karena kulit elektron terluarnya hanya mengandung satu elektron *s*, energi ionisasi logam-logam ini sangat rendah, dan kation mono logam alkali terbentuk dengan mudah. Analisis

kualitatif logam alkali dapat dilakukan dengan uji nyala dengan menggunakan garis luminisensinya yang khas. Khususnya garis-D oranye dari Natrium digunakan dalam lampu natrium. Logam alkali dioksidasi oleh air dan akan melepaskan gas hidrogen karena rendahnya potensial reduksi logam-logam tersebut. Logam alkali yang lebih berat dari litium bereaksi hebat dengan air, oleh karena itu harus ditangani dengan sangat hati-hati.

Latihan 5.1 Deskripsikan kereaktifan logam alkali dalam air.

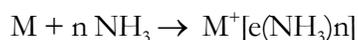
[Jawab] Kereaktifan litium terendah, natrium bereaksi dengan hebat, kalium, rubidium, dan cesium bereaksi disertai ledakan.



Gambar 5.1 Struktur Na(kript).

Logam alkali juga aktif pada oksigen atau halogen. Karena logam alkali adalah reduktor kuat, logam-logam ini juga digunakan untuk sebagai reduktor. Karena keaktifannya yang tinggi pada halogen, logam alkali penting dalam sintesis organik dan anorganik yang menghasilkan halida logam alkali sebagai hasil reaksi kondensasi dan metatesis. Walaupun biasanya sukar untuk melarutkan logam dalam pelarut untuk menghasilkan dispersi atomik, logam alkali dapat didispersikan dalam larutan amonia, amalgam, dan sebagai kriptan (Gambar 5.1), naftalen, atau kompleks benzofenon ($C_6H_5)_2CO$. Amonia mendidih pada $-33.35\text{ }^\circ\text{C}$ tetapi amonia cair dapat

ditangani dengan cukup mudah. Logam alkali larut dengan baik di amonia cair dan larutan encernya berwarna biru. Larutan pekat logam alkali dalam amonia bewarna perunggu. Logam alkali dapat direkoveri bila amonianya diuapkan dari larutan logamnya. Larutan logam alkali menunjukkan warna yang sama tidak bergantung logam yang dilarutkan, karena warnanya berasal dari elektron yang terlarut. Jadi, proses pelarutan disertai dengan pemisahan atom logam menjadi ion logam alkali dan elektron yang tersolvasi dalam amonia, menurut persamaan



Larutan logam alkali dalam amonia bersifat konduktif dan paramagnetik. Larutan yang sangat kuat daya reduksinya ini digunakan untuk reaksi reduksi khusus atau sintesis kompleks logam dan polihalida.

5.2 Logam golongan 2

Logam golongan 2 dari berilium Be, sampai radium, Ra, disebut juga logam-logam **alkali tanah** (Tabel 5.2). Berilium merupakan komponen beril atau emeral. Emerald adalah mineral yang mengandung 2% Cr, dalam beril, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Logam berilium bewarna putih keperakan dan digunakan dalam paduan khusus dan untuk jendela dalam tabung sinar-X, atau sebagai moderator dalam reaktor nuklir, dsb. Senyawa Be^{2+} mirip dengan senyawa Mg^{2+} atau Al^{3+} . Karena berilium sangat beracun, berilium harus ditangani dengan sangat hati-hati.

Tabel 5.2 Sifat-sifat unsur golongan 2.

	mp	bp	$d(20^\circ\text{C})$	$E^0(\text{V})$	$I(\text{kJ mol}^{-1})$	
	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	(g cm^{-3})	$\text{M}^{2+} + 2\text{e}^-$	pertama	kedua
Be	1287	2471	1.85	-1.85	899	1757
Mg	650	1090	1.74	-2.37	737	1450
Ca	842	1484	1.55	-2.87	590	1145
Sr	777	1382	2.63	-2.90	549	1064
Ba	727	1897	3.62	-2.91	503	965
Ra	700		5.5	-2.82	509	975

Magnesium, Mg, terutama diproduksi sebagai karbonat, sulfat, dan silikat, dan kelimpahannya di antara natrium dan kalsium. Magnesium diproduksi dengan elektrolisis garam leleh magnesium

khlorida, $MgCl_2$, atau reaksi dolomit, $CaMg(CO_3)_2$, dengan paduan ferosilikon FeSi. Logam magnesium bewarna putih keperakan dan permukaannya dioksidasi di udara. Pada suhu tinggi magnesium terbakar di udara dan bereaksi dengan nitrogen menghasilkan nitrida, Mg_3N_2 . Logam magnesium terbakar dengan nyala yang sangat terang dan sampai saat ini masih digunakan sebagai lampu *blitz*. Paduannya dengan aluminium bersifat ringan dan kuat dan digunakan sebagai bahan struktural dalam mobil dan pesawat. Mg^{2+} merupakan ion pusat dalam cincin porfirin dalam khlorofil, dan memainkan peran dalam fotosintesis. Reagen Grignard, $RMgX$, yang disintesis kimiawan Perancis F. A. V. Grignard tahun 1900, adalah senyawa organologam khas logam golongan utama dan digunakan dengan luas dalam reaksi Grignard. Reagen yang penting ini dihadiahi Nobel (1912), dan sangat bermanfaat tidak hanya untuk reaksi organik tetapi juga untuk konversi halida logam menjadi senyawa organologam.

Kalsium ada dalam silikat, karbonat, sulfat, fosfat, fluorit, dsb. Kalsium bewarna putih keperakan dan merupakan logam yang lunak diproduksi dengan elektrolisis garam kalsium khlorida, $CaCl_2$, leleh.

Kapur tohor, CaO , diproduksi dengan kalsinasi batu pualam, $CaCO_3$, pada 950-1100 °C. Jumlah produksi kapur tohor menempati ranking kedua produksi bahan kimia anorganik setelah asam sulfat. Kalsium hidroksida, $Ca(OH)_2$, juga disebut kapur mati. Kalsium karbonat adalah komponen utama pualam dan pualam digunakan dalam produksi semen. Gypsum adalah dihidrat kalsium sulfat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ dan didapatkan dalam jumlah besar sebagai produk samping desulfurisasi gas, dan digunakan sebagai bahan bangunan, dsb.

Walaupun kalsium tidak penting baik dalam larutan dalam air maupun dalam kimia organologam dalam pelarut organik, unsur ini memerankan peran kunci dalam organisme hidup. Tidak hanya sebagai bahan struktural tulang dan gigi, ion kalsium juga memiliki berbagai fungsi biologis, seperti transfer aksi hormon, kontraksi otot, komunikasi syaraf, stabilisasi protein, dan pembekuan darah.

Stronsium adalah logam lunak dengan warna putih keperakan. Permukaannya dioksidasi oleh udara pada suhu kamar, dan menjadi oksidanya, SrO , dan nitridanya, Sr_3N_2 , pada suhu tinggi. Walaupun kerak bumi relatif tinggi kandungan stronsiumnya, unsur ini belum dipelajari dengan luas dan aplikasinya agak terbatas. Ada empat isotop Sr, dan ^{88}Sr (82.58 %) adalah yang paling melimpah. Karena isotop artifisial ^{90}Sr didapat dengan murah dalam reaksi inti, isotop ini

digunakan sebagai sumber partikel β , dan sebagai perunut radioaktif. Namun, isotop ini, dan juga ^{137}Cs , memiliki waktu paruh yang panjang (28.8 tahun) dan keduanya ada dalam sisa-sisa radioaktif yang menyertai uji ledakan nuklir.

Kimia barium, Ba, tidak luar biasa, tetapi BaSO_4 digunakan sebagai media kontras untuk diagnostik sinar-X perut sebab senyawa ini tidak larut dalam asam klorida. Ion Ba^{2+} sangat beracun dan larut dalam air yang mengandung ion ini harus ditangani dengan ekstra hati-hati.

Walaupun radium, Ra, ada dalam bijih uranium, kandungannya hanya 10^{-6} kali kandungan uranium. Tuan dan Nyonya Curie telah mengisolasi sejumlah kecil uranium klorida dari berton-ton pitblenda di tahun 1898. Unsur uranium diisolasi oleh Curie melalui anamalgamnya. Walaupun radium memiliki nilai historis penting dalam radiokimia, kini radium tidak digunakan lagi sebagai sumber radiasi.

Latihan 5.2 Tunjukkan contoh senyawa organologam golongan utama yang sering digunakan dalam sintesis.

[Jawab] Butil litium, LiBu , reagen Grignard, RMgBr , trietilaluminium, AlEt_3 , dan dietil zink ZnEt_2 .

5.3 Logam golongan 12

Sulfida logam golongan 12 (zink, kadmium, merkuri) merupakan bahan baku dalam metalurgi. Logam-logam ini terletak persis setelah logam transisi tapi tidak berkelakuan seperti logam transisi karena orbitalnya d -nya penuh, Tabel 5.3, dan zink dan kadmium menunjukkan sifat kereaktifan pertengahan antara keras dan lunak seperti magnesium. Merkuri adalah logam lunak dan merupakan cairan, cenderung terikat pada fosfor atau belerang. Merkuri membentuk senyawa monovalen atau divalen tetapi monovalen merkuri sebenarnya adalah Hg_2^{2+} . Ion ini mengandung ikatan Hg-Hg, dan merkurnya berkatensi lebih lanjut menghasilkan misalnya $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$.

Kadmium dan merkuri bersifat racun, khususnya senyawa merkuri dan kadmium organik sangat beracun dan harus ditangani dengan sangat hati-hati.

Tabel 5.3 Sifat-sifat unsur golongan 12.

	mp	bp	$d(25\text{ }^\circ\text{C})$	$E^0(\text{V})$	$I(\text{kJ mol}^{-1})$		
	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	(g cm^{-3})	$\text{M}^{2+}+2\text{e}^-$	pertama	kedua	ketiga
Zn	420	907	7.14	-0.76	906	1733	3831
Cd	321	767	8.65	-0.40	877	1631	3644
Hg	-38.8	357	13.5	0.85	1007	1809	3300

5.4 Logam golongan 13

Aluminum, Al, merupakan anggota golongan 13 (Tabel 5.4) berada sebagai aluminosilikat di kerak bumi dan lebih melimpah daripada besi. Mineral aluminum yang paling penting dalam metalurgi adalah bauksit, $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ($0 < x < 1$). Walaupun Al adalah logam mulia yang mahal di abad ke-19, harganya jatuh bebas setelah dapat diproduksi dengan jumlah besar dengan elektrolisis alumina, Al_2O_3 , yang dilelehkan dalam krolit, Na_3AlF_6 . Namun, karena produksinya memerlukan sejumlah besar energi listrik, metalurgi aluminum hanya ekonomis di negara dengan harga energi listrik yang rendah. Oleh karena itu, Jepang telah menutup peleburan aluminum, tetapi konsumsi Jepang terbesar kedua setelah US. Sifat aluminum dikenal dengan baik dan aluminum banyak digunakan dalam keseharian, misalnya untuk koin, panci, kusen pintu, dsb. Logam aluminum digunakan dengan kemurnian lebih dari 99 %, dan logam atau paduannya (misalnya duralium) banyak digunakan.

Tabel 5.4 Sifat-sifat logam golongan 13.

	mp	bp	$d(20\text{ }^\circ\text{C})$	$E^0(\text{V})$	$I(\text{kJ mol}^{-1})$		
	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	(g cm^{-3})	$\text{M}^{3+}+3\text{e}^-$	pertama	kedua	ketiga
Al	660	2519	2.70	-1.66	577	1816	2744
Ga	29.8	2204	5.90	-0.55	579	1979	2962
In	157	2072	7.31	-0.34	558	1820	2704
Tl	304	1473	11.9	+0.74	589	1971	2877

Logam aluminum melarut dalam asam mineral, kecuali asam nitrat pekat, dan dalam larutan hidroksida akan menghasilkan gas hidrogen. Aluminum membentuk senyawa dengan alkali sebagian besar non logam dan menunjukkan sifat kimia yang beragam, tetapi tidak seperti boron, tidak ditemukan hidrida kluster aluminum. Karena oksida dan halida aluminum telah dibahas di muka (4.3 (c), 4.5 (d)), di sini hanya akan dibahas senyawa organo-aluminum.

Senyawa organo-aluminium

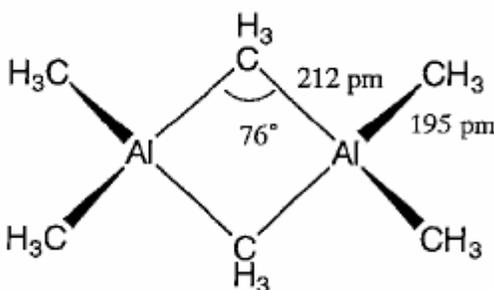
Senyawa-senyawa organoaluminium digunakan dalam jumlah besar untuk polimerisasi olefin, dan di industri dihasilkan dari logam aluminium, hidrogen, dan olefin seperti reaksi berikut:



Senyawa ini berupa dimer kecuali yang mengandung gugus hidrokarbon yang meruah. Misalnya, trimetilaluminium, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, adalah dimer dengan gugus metil menjembatani atom aluminium dengan ikatan tuna elektron (Gambar 5.2). Senyawa organoaluminium sangat reaktif dan terbakar secara spontan di udara. Senyawa-senyawa ini bereaksi dengan hebat dengan air dan membentuk hidrokarbon jenuh, dengan aluminium berubah menjadi aluminium hidroksida sesuai reaksi berikut:



Oleh karena itu, senyawa-senyawa ini harus ditangani di laboratorium dalam atmosfer yang inert sempurna.



Gambar 5.2 Struktur trimetil aluminium.

Katalis Ziegler-Natta, yang terdiri atas senyawa organoaluminium dan senyawa logam transisi membuat fenomena dalam katalisis polimerisasi, katalis ini dikembangkan tahun 1950-an, dan dianugerahi Nobel tahun 1963.

Senyawa alkil logam transisi terbentuk bila senyawa organoaluminium bereaksi dengan senyawa logam transisi. Senyawa alkil logam transisi yang terbentuk dapat diisolasi bila ligan penstabil terkordinasi dengan atom logam pusat.

Gallium, Ga, di antara logam yang ada galium memiliki perbedaan titik leleh dan titik didih terbesar. Karena galium meleleh sedikit di atas suhu kamar, rentang suhu keberadaan cairan galium sangat lebar dan galium digunakan dalam termometer suhu tinggi. Dalam tahun-tahun terakhir ini, galium digunakan untuk produksi senyawa semikonduktor galium arsenida, GaAs dan galium fosfida, GaP.

Indium adalah logam lunak dan juga memiliki titik leleh rendah. Indium digunakan sebagai bahan baku pembuatan senyawa semikonduktor InP, InAs, dsb. Indium memiliki dua keadaan stabil, In (I) atau In (III), dan senyawa In (II) dianggap **senyawa valensi campuran** indium monovalen dan trivalen.

Talium juga memiliki dua valensi Tl(I) dan Tl(III), dan Tl(II) adalah juga senyawa valensi campuran Tl monovalen dan trivalen. Karena unsur ini sangat beracun logam dan senyawa ini harus ditangani dengan sangat hati-hati. Karena senyawa ini adalah reduktor lemah dibandingkan $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$, talium siklopentadiena, $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$, kadang digunakan untuk preparasi senyawa siklopentadienil, dan merupakan reagen yang bermanfaat dalam kimia organologam.

Latihan 5.3 Berikan contoh senyawa logam yang ionnya dikenal memiliki berbagai bilangan oksidasi.

[Jawab] In(I), In(III), Tl(I), Tl(III), Sn(II), Sn(IV).

Reaksi senyawa organoaluminium

Senyawa organoaluminium disintesis pertama kali tahun 1859, tetapi tidak dianggap sepenting reagen Grignard. Hal ini sebagian disebabkan oleh rendahnya kereaktifan aduk eternya, $\text{R}_3\text{Al}:\text{OEt}_2$, yang ada sebab eter sering digunakan sebagai pelarut. Studi-studi yang dilakukan oleh K. Ziegler merubah situasi ini. K Ziegler juga menemukan bahwa oligomerisasi etilen dengan senyawa organoaluminium dan pembentukan senyawa organoaluminium yang lebih tinggi dengan insersi etilen dalam ikatan karbon-aluminium. Karena alkohol terbentuk dengan hidrolisis senyawa organoaluminium, penemuan ini sangat penting untuk sintesis organik.

Penemuan aksi sejumlah kecil nikel dalam wadah reaksi yang hanya menghasilkan butena dari etilena memicu penelitian efek logam transisi pada reaksi ini. Banyak garam logam transisi diuji dan Ziegler menemukan bahwa senyawa titanium menghasilkan derajat polimerisasi etilena tertinggi. Inilah yang menandai lahirnya katalis Ziegler. Harus diingat bahwa penemuan yang besar ini terjadi di tahun 1950-

an saat industri petrokimia memulai pengembangan dan merevolusi industri kimia polimer tinggi.

5.5 Logam golongan 14

Dari 10 isotop timah, Sn, ^{118}Sn (24.22%) dan ^{120}Sn (33.59%) adalah yang paling melimpah. Timah logam ada sebagai α timah (timah abu-abu), yang stabil di bawah 13.2 °C dan β tin yang stabil pada suhu yang lebih tinggi. Pada suhu rendah, transisi fasanya cepat. Senyawa timah divalen dan tetravalen umumnya dijumpai, dan senyawa-senyawa divalennya merupakan bahan reduktor.

^{208}Pb (52.4%) adalah isotop timbal paling melimpah. Timbal adalah hasil akhir peluruhan radioaktif alami dan memiliki 82 proton. Nomor atomnya 82 yang penting karena nomor ini adalah sangat stabil. Jadi Pb memiliki kelimpahan tinggi untuk unsur berat. Bilangan oksidasi divalen dan tetravalen adalah yang paling umum dijumpai dan biasanya timbal ada sebagai ion Pb^{2+} kecuali dalam senyawa organologam. PbO_2 adalah senyawa timbal tetravalen yang dengan mudah menjadi timbal divalen, jadi PbO_2 oksidator yang sangat kuat.

Walaupun tetraetil timbal sebelumnya digunakan sebagai bahan anti ketuk dalam bensin, di Jepang saat ini hanya bensin tanpa timbal saja yang diperbolehkan dipakai. Telah dikenal sejak tahun 1930-an bila Ge, Sn, atau Pb direduksi dengan natrium dalam amonia cair, terbentuk anion multi inti seperti Ge_9^{4-} , Sn_5^{2-} , dan Pb_9^{4-} . Anion-anion ini disebut fasa Zintl. Anion multi-atom ini dikristalkan menggunakan kriktan, $[\text{Na}(\text{crypt})]_4 [\text{Sn}_9]$ dan strukturnya telah dielusidasi.

Soal

- 5.1 Tuliskan reaksi setimbang pembentukan butilitium.
- 5.2 Kalium permanganat tidak larut dalam benzen tetapi larut dalam pelarut ini dengan kehadiran eter mahkota yang merupakan polieter siklis. Mengapa kelarutan kalium permanganat meningkat dengan kehadiran eter mahkota?
- 5.3 Mengapa trimetilaluminium disebut senyawa tuna elektron.

6 Kimia Logam Transisi

Logam transisi memiliki sifat-sifat khas logam, yakni keras, konduktor panas dan listrik yang baik dan menguap pada suhu tinggi. Walaupun digunakan luas dalam kehidupan sehari-hari, logam transisi yang biasanya kita jumpai terutama adalah besi, nikel, tembaga, perak, emas, platina, dan titanium. Namun, senyawa kompleks molekular, senyawa organologam, dan senyawa padatan seperti oksida, sulfida, dan halida logam transisi digunakan dalam berbagai riset kimia anorganik modern.

Unsur-unsur transisi adalah unsur logam yang memiliki kulit elektron d atau f yang tidak penuh dalam keadaan netral atau kation. Unsur transisi terdiri atas 56 dari 103 unsur. Logam-logam transisi diklasifikasikan dalam blok d , yang terdiri dari unsur-unsur $3d$ dari Sc sampai Cu, $4d$ dari Y ke Ag, dan $5d$ dari Hf sampai Au, dan blok f , yang terdiri dari unsur lantanoid dari La sampai Lu dan aktinoid dari Ac sampai Lr. Kimia unsur blok d dan blok f sangat berbeda. Bab ini mendeskripsikan sifat dan kimia logam transisi blok d .

6.1 Struktur kompleks logam

a Atom pusat

Sifat logam transisi blok d sangat berbeda antara logam deret pertama ($3d$) dan deret kedua ($4d$), walaupun perbedaan deret kedua dan ketiga ($5d$) tidak terlalu besar. Jari-jari logam dari skandium sampai tembaga (166 sampai 128 pm) lebih kecil daripada jari-jari itrium, Y, sampai perak, Ag, (178 sampai 144 pm) atau jari-jari, lantanum, sampai emas (188 sampai 146 pm). Lebih lanjut, senyawa logam transisi deret pertama jarang yang berkoordinasi 7, sementara logam transisi deret kedua dan ketiga dapat berkoordinasi 7-9. Cerium, Ce, (dengan radius 182 pm) \sim lutetium, Lu, (dengan radius 175 pm) terletak antara La dan Hf dan karena kontraksi lantanoid, jari-jari logam transisi deret kedua dan ketiga menunjukkan sedikit variasi.

Logam transisi deret kedua dan ketiga berbilangan oksida lebih tinggi lebih stabil dari pada keadaan oksidasi tinggi logam transisi deret pertama. Contohnya meliputi tungsten heksakhlorida, WCl_6 , osmium tetroksida, OsO_4 , dan platinum heksafluorida, PtF_6 . Senyawa logam transisi deret pertama dalam bilangan oksidasi tinggi adalah oksidator kuat dan oleh karena itu mudah direduksi. Di pihak lain, sementara senyawa M(II) dan M(III) umum dijumpai pada logam transisi deret pertama, bilangan oksidasi ini jarang dijumpai pada unsur-unsur di deret kedua dan ketiga. Misalnya, hanya dikenal sedikit senyawa Mo(III) atau W(III) dibandingkan dengan senyawa

Cr(III). Ion akua (ion dengan ligan air) sangat umum dalam logam transisi deret pertama tetapi ion yang sama untuk logam transisi deret kedua dan ketiga jarang diamati.

Senyawa kluster logam karbonil logam transisi deret pertama dengan ikatan M-M dalam bilangan oksidasi rendah dikenal, tetapi senyawa kluster halida atau sulfida jarang. Umumnya, ikatan logam-logam dibentuk dengan lebih mudah pada logam $4d$ dan $5d$ daripada di logam $3d$. Momen magnet senyawa logam transisi deret pertama dapat dijelaskan dengan nilai spin saja (lihat bagian 6.2(d)) tetapi sukar untuk menjelaskan momen magnet deret kedua dan ketiga kecuali bila faktor-faktor lain seperti interaksi spin-orbital juga dipertimbangkan.

Jadi, penting untuk mengenali dan memahami perbedaan signifikan dalam sifat kimia yang ada antara logam transisi deret pertama dan deret selanjutnya, bahkan untuk unsur-unsur dalam golongan yang sama.

Sifat logam transisi blok d tidak berbeda tidak hanya dalam posisi atas dan bawah di tabel periodik tetapi juga di golongan kiri dan kanan. Golongan 3 sampai 5 sering dirujuk sebagai **logam transisi awal** dan logam-logam ini biasanya oksofilik dan halofilik. Dengan tidak hadirnya ligan jembatan, pembentukan ikatan logam-logam sukar untuk unsur-unsur ini. Senyawa organologam logam-logam ini diketahui sangat kuat mengaktifkan ikatan C-H dalam hidrokarbon. Logam transisi akhir dalam golongan-golongan sebelah kanan sistem periodik biasanya lunak dan memiliki keaktifan besar pada belerang atau selenium.

Logam transisi blok d yang memiliki orbital s , p , dan d dan yang memiliki n elektron di orbital d disebut dengan **ion berkonfigurasi d^n** . Misalnya, Ti^{3+} adalah ion d^1 , dan Co^{3+} adalah ion d^6 . Jumlah elektron yang menempati orbital yang terbelah oleh medan ligan (lihat 6.2(a)) disebut dengan pangkat di simbol orbitalnya. Contohnya, suatu ion dengan 3 elektron di t dan 2 elektron di e dinyatakan dengan t^3e^2 .

b Ligan

Senyawa ion logam yang berkoordinasi dengan ligan disebut dengan senyawa kompleks. Sebagian besar ligan adalah zat netral atau anionik tetapi kation, seperti kation tropilium juga dikenal. Ligan netral, seperti amonia, NH_3 , atau karbon monoksida, CO , dalam keadaan bebas pun merupakan molekul yang stabil, sementara ligan anionik, seperti Cl^- atau $C_5H_5^-$, distabilkan hanya jika dikoordinasikan ke atom logam pusat. Ligan representatif didaftarkan di Tabel 6.1 menurut unsur

yang mengikatnya. Ligan umum atau yang dengan rumus kimia rumit diungkapkan dengan singkatannya.

Ligan dengan satu atom pengikat disebut **ligan monodentat**, dan yang memiliki lebih dari satu atom pengikat disebut **ligan polidentat**, yang juga disebut **ligan khelat**. Jumlah atom yang diikat pada atom pusat disebut dengan **bilangan koordinasi**.

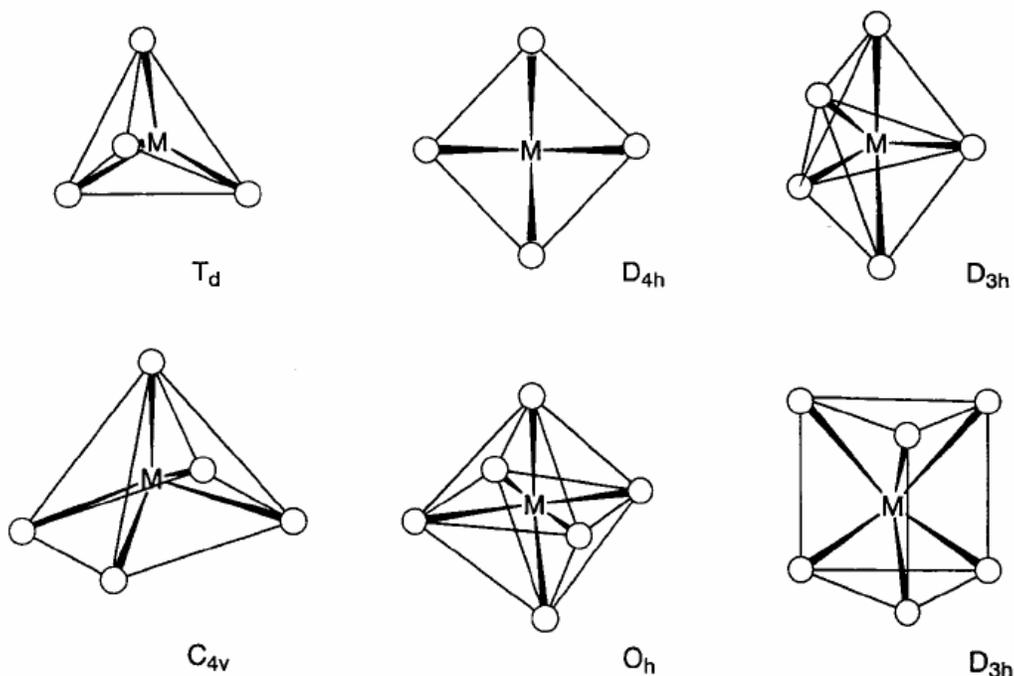
Tabel 6.1 Ligan representatif.

Nama	singkatan	Rumus
hidrido		H^-
karbonil		CO
siano		CN^-
metil	Me	CH_3^-
siklopentadienil	Cp	C_5H_5^-
karbonato		CO_3^{2-}
piridin	py	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
bipiridin	bipy	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
trifenilfosfin	PPh ₃	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
akuo	aq	H_2O
asetilasetato	acac	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
tiosianato		SCN^-
khloro		Cl^-
etilendiamintetraasetato	edta	$(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^-$

c Bilangan koordinasi dan struktur

Senyawa molekular yang mengandung logam transisi blok *d* dan ligan disebut senyawa koordinasi. Bilangan koordinasi ditentukan oleh ukuran atom logam pusat, jumlah elektron *d*, efek sterik ligan. Dikenal kompleks dengan bilangan koordinasi antara 2 dan 9. Khususnya kompleks bilangan

koordinasi 4 sampai 6 adalah yang paling stabil secara elektronik dan secara geometri dan kompleks dengan bilangan koordinasi 4-6 yang paling banyak dijumpai (Gambar 6.1). Kompleks dengan berbagai bilangan koordinasi dideskripsikan di bawah ini.



Gambar 6.1 Struktur untuk bilangan koordinasi 4-6.

Kompleks berbilangan koordinasi dua

Banyak ion yang kaya elektron d^0 , misalnya: Cu^+ , Ag^+ , dan Au^+ , membentuk kompleks linear seperti $[\text{Cl-Ag-Cl}]^-$ atau $[\text{H}_3\text{N-Au-NH}_3]^-$. Kompleks dengan valensi nol $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$ dengan ligan yang sangat meruah trisikloheksilfosfin juga dikenal. Umumnya, kompleks berkoordinasi 2 dikenal untuk logam transisi akhir.

Kompleks berbilangan koordinasi tiga

Walaupun $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]$ adalah salah satu contoh, kompleks dengan bilangan koordinasi 3 jarang diamati.

Kompleks berbilangan koordinasi empat

Bila empat ligan berkoordinasi pada logam, koordinasi tetrahedral (T_d) adalah geometri yang paling longgar, walaupun sejumlah kompleks bujur sangkar (D_{4h}) juga dikenal. $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$, $[\text{AuCl}_4]^-$ adalah contoh-contoh kompleks tetrahedral. Ada beberapa kompleks bujur sangkar dengan ligan identik, seperti $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, atau $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Dalam kasus **kompleks ligan campuran**, sejumlah kompleks bujur sangkar ion d^8 , Rh^+ , Ir^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , dan Au^{3+} , telah dilaporkan. Contohnya termasuk $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3]$, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$, dan $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$).

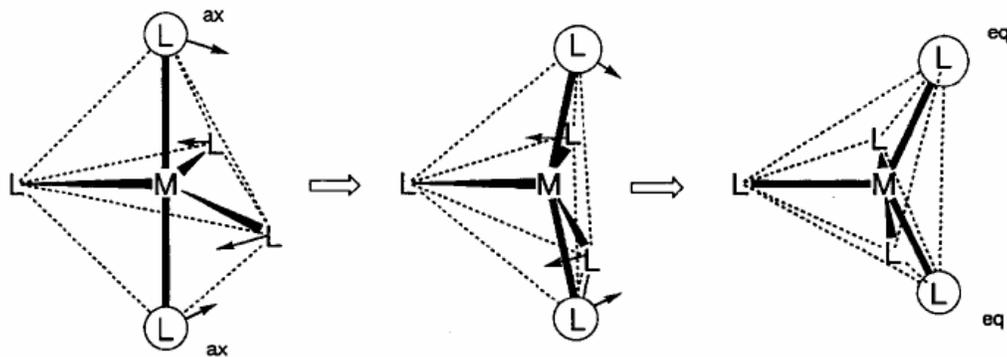
Isomer geometrik *cis* dan *trans* mungkin diamati pada senyawa kompleks dengan dua jenis ligan, dan pertama kali dicatat oleh A. Werner ketika mensintesis senyawa berkoordinat 4 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Karena kompleks tetrahedral tidak akan menghasilkan isometri geometri, Werner menyimpulkan bahwa senyawa kompleksnya adalah bujur sangkar. Baru-baru ini *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (cisplatin) telah digunakan untuk terapi tumor dan patut dicatat bahwa yang aktif hanyalah isomer *cis*.

Latihan 6.1 Tuliskan nama formal *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

[Jawab] *cis*-diamindikhloroplatina.

Kompleks berbilangan koordinasi lima

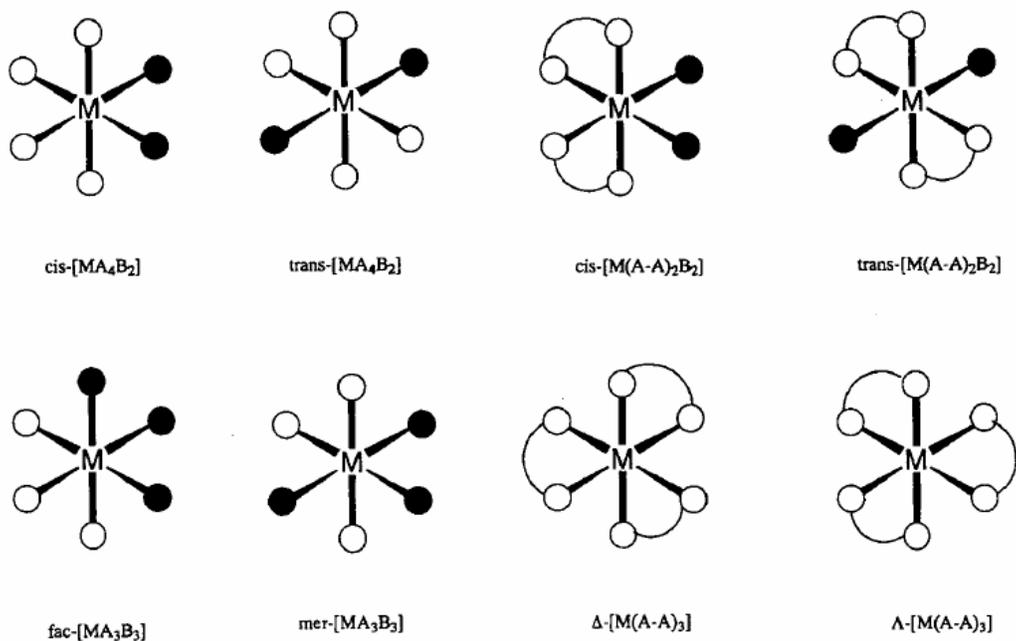
Contoh kompleks berbilangan koordinasi lima adalah trigonal bipiramidal (D_{3h}) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ atau piramida bujur sangkar (C_{4v}) $\text{VO}(\text{OH}_2)_4$. Dulunya, kompleks berbilangan koordinasi lima jarang namun jumlahnya kini meningkat. Perbedaan energi antara dua modus koordinasi (nbipiramida dan piramida bujursangkar, pentaj) ini tidak terlalu besar dan transformasi struktural mudah terjadi. Misalnya, struktur molekular dan spektrum $\text{Fe}(\text{CO})_5$ konsisiten dengan struktur bipiramid trigonal, tetapi spektrum NMR ^{13}C menunjukkan satu sinyal pada suhu rendah, yang mengindikasikan bahwa ligan karbonil di aksial dan ekuatorial mengalami pertukaran dalam skala waktu NMR ($10^{-1} \sim 10^{-9}$ s). Transformasi struktural berlangsung melalui struktur piramid bujur sangkar dan mekanismenya dikenal dengan **pseudorotasi Berry**.



Gambar 6.2 Pseudorotasi Berry.

Kompleks berbilangan koordinasi enam

Bila enam ligan berkoordinasi dengan atom pusat, koordinasi oktahedral (O_h) yang paling stabil dan mayoritas kompleks memiliki struktur oktahedral. Khususnya, ada sejumlah kompleks Cr^{3+} dan Co^{3+} yang inert pada reaksi pertukaran ligan, dinyatakan dengan $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ atau $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Keduanya khususnya penting dalam sejarah perkembangan kimia koordinasi. $[Mo(CO)_6]$, $[RhCl_6]^{3-}$, dsb. juga merupakan kompleks oktahedral. Dalam kasus ligan campuran, isomer geometri *cis*- dan *trans*- $[MA_4B_2]$ dan *mer*- dan *fac*- $[MA_3B_3]$, dan untuk ligan khelat Δ - $[M(A-A)_3]$ dan Λ - $[M(A-A)_3]$ **isomer optik**, mungkin terjadi. Struktur oktahedral menunjukkan distorsi tetragonal (D_{4h}), rombik (D_{2h}), trigonal (D_{3h}) yang disebabkan efek elektronik atau sterik. Distorsi tetragonal $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ oleh faktor elektronik adalah contoh khas efek Jahn-Teller (lihat bab 6.2(a)).



Gambar 6.3 Isomer geometri kompleks berkoordinasi 6.

Atom dengan koordinasi enam dapat berkoordinasi prisma trigonal. Walaupun koordinasi ini diamati di $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ atau $[\text{Re}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_3]$, kompleks logam jarang berkoordinasi prisma trigonal karena koordinasi oktahedral secara sterik lebih natural. Walaupun demikian telah lama dikenal bahwa belerang di sekitar logam adalah prisma trigonal dalam padatan MoS_2 dan WS_2 .

Latihan 6.2 Tuliskan rumus kimia kalium diamintetra(isotiosianato)khromat(III).

[Jawab] $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$.

Kompleks berbilangan koordinasi lebih tinggi dari enam

Ion logam transisi deret kedua dan ketiga kadang dapat mengikat tujuh atau lebih ligan dan misalnya $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ atau $[\text{ReH}_9]^{2-}$. Dalam kasus-kasus ini, ligan yang lebih kecil lebih disukai untuk menurunkan efek sterik.

6.2 Struktur elektronik kompleks

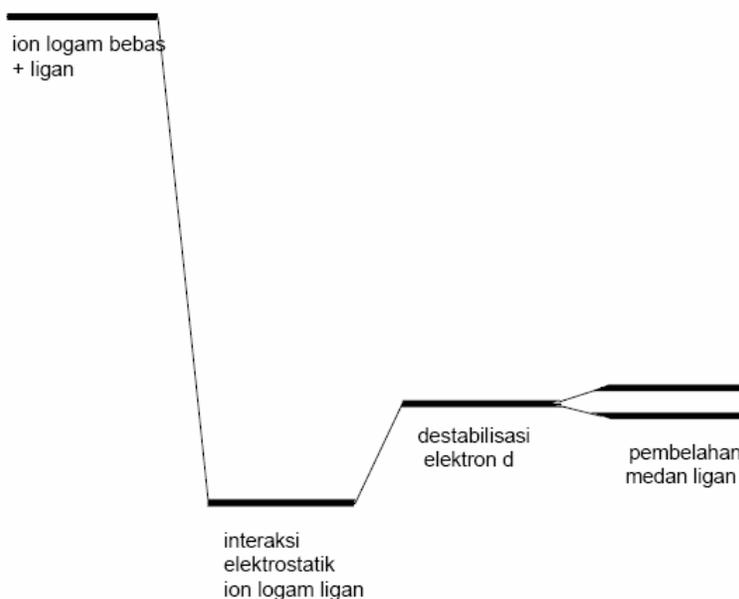
Diperlukan beberapa konsep untuk memahami struktur, spektrum, kemagnetan, dan kereaktifan kompleks yang bergantung pada konfigurasi elektron *d*. Khususnya, teori struktur elektronik sangat penting.

a Teori medan ligan

Teori medan ligan adalah satu dari teori yang paling bermanfaat untuk menjelaskan struktur elektronik kompleks. Awalnya teori ini adalah aplikasi **teori medan kristal** pada sistem kompleks.

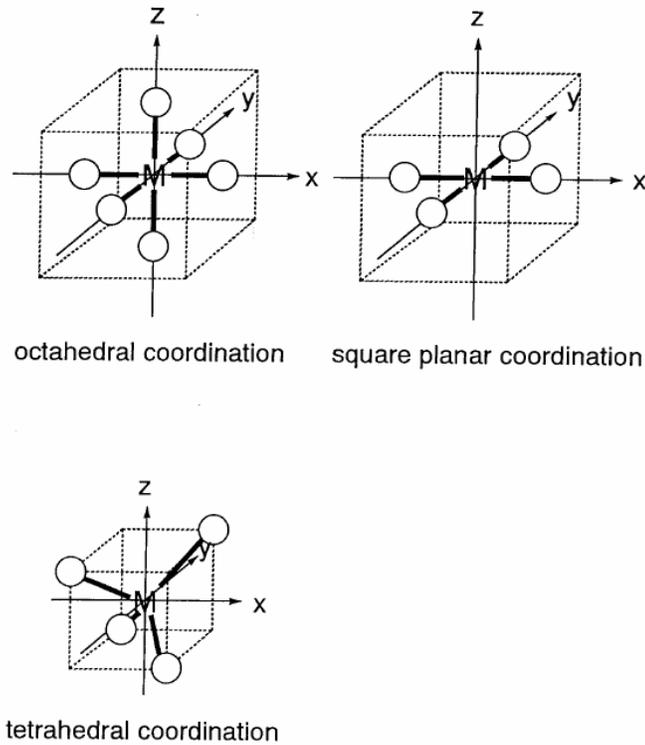
Kompleks oktahedral berbilangan koordinasi enam

Lima orbital *d* dalam kation logam transisi terdegenerasi dan memiliki energi yang sama.



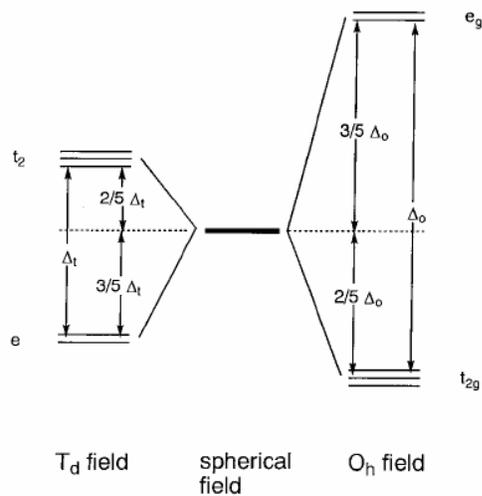
Gambar 6.4 Perubahan energi elektronik selama proses pembentukan kompleks.

Medan listrik negatif yang sferik di sekitar kation logam akan menghasilkan tingkat energi total yang lebih rendah dari tingkat energi kation bebas sebab ada interaksi elektrostatik. Interaksi repulsif antara elektron dalam orbital logam dan medan listrik mendestabilkan sistem dan sedikit banyak mengkompensasi stabilisasinya (Gambar 6.4).



Gambar 6.5 Posisi ligan dalam koordinat Catesius dengan atom logam di pusat koordinat.

Kini ion tidak berada dalam medan negatif yang uniform, tetapi dalam medan yang dihasilkan oleh enam ligan yang terkoordinasi secara oktahedral pada atom logam. Medan negatif dari ligan disebut dengan **medan ligan**. Muatan negatif, dalam kasus ligannya anionik, atau ujung negatif (pasangan elektron bebas) dalam kasus ligan netral, memberikan gaya tolakan pada orbital d logam yang anisotropik bergantung pada arah orbital. Posisi kation logam dianggap pusat koordinat Cartesius (Gambar 6.5). Maka, orbital $d_{x^2-y^2}$ dan d_{z^2} berada searah dengan sumbu dan orbital d_{xy} , d_{yz} dan d_{xz} berada di antara sumbu. Bila ligan ditempatkan di sumbu, interaksi repulsifnya lebih besar untuk orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) daripada untuk orbital t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}), dan orbital e_g didestabilkan dan orbital t_{2g} distabilkan dengan penstabilan yang sama. Dalam diskusi berikut ini, hanya perbedaan energi antara orbital t_{2g} dan e_g sangat penting dan energi rata-rata orbital-orbital ini dianggap sebagai skala nol. Bila perbedaan energi dua orbital e_g dan tiga orbital t_{2g} dianggap Δ_o , tingkat energi e_g adalah $+3/5\Delta_o$ dan tingkat energi orbital t_{2g} adalah $-2/5\Delta_o$ (Gambar 6.6). (Δ_o biasanya juga diungkapkan dengan $10 Dq$. Dalam hal ini energi e_g menjadi $6 Dq$ dan energi t_{2g} $-4 Dq$).



Gambar 6.6 Pembelahan medan ligan dalam medan oktahedral dan tetrahedral.

Ion logam transisi memiliki 0 sampai 10 elektron d dan bila orbital d yang terbelah diisi dari tingkat energi rendah, konfigurasi elektron $t_{2g}^x e_g^y$ yang berkaitan dengan masing-masing ion didapatkan. Bila tingkat energi nol ditentukan sebagai tingkat energi rata-rata, energi konfigurasi elektron relatif terhadap energi nol adalah

$$LFSE = (-0.4x + 0.6y)\Delta_0$$

Nilai ini disebut **energi penstabilan medan ligan** (*ligand field stabilization energy = LFSE*). Konfigurasi elektron dengan nilai LFSE lebih kecil (dengan memperhitungkan tanda minusnya) lebih stabil. LFSE adalah parameter penting untuk menjelaskan kompleks logam transisi.

Syarat lain selain tingkat energi yang diperlukan untuk menjelaskan pengisian elektron dalam orbital t_{2g} dan e_g adalah energi pemasangan. Bila elektron dapat menempati orbital dengan spin antiparalel, namun akan ada tolakan elektrostatik antar elektron dalam orbital yang sama. Tolakan ini disebut **energi pemasangan** (*pairing energy = P*).

Bila jumlah elektron d kurang dari tiga, energi pemasangan diminimasi dengan menempatkan elektron dalam orbital t_{2g} dengan spin paralel. Dengan demikian konfigurasi elektron yang dihasilkan adalah t_{2g}^1 , t_{2g}^2 , atau t_{2g}^3 .

Dua kemungkinan yang mungkin muncul bila ada elektron ke-empat. Orbital yang energinya lebih rendah t_{2g} lebih disukai tetapi pengisian orbital ini akan memerlukan energi pemasangan, P. Energi totalnya menjadi

$$-0.4\Delta_o \times 4 + p = -1.6\Delta_o + P$$

Bila elektron mengisi orbital yang energinya lebih tinggi e_g , energi totalnya menjadi

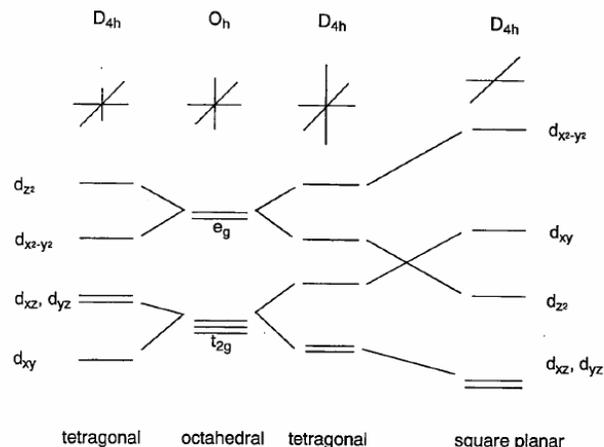
$$-0.4\Delta_o \times 3 + 0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o$$

Konfigurasi elektron yang akan dipilih bergantung pada mana dari keduanya yang nilainya lebih besar. Oleh karena itu bila $\Delta_o > P$, t_{2g}^4 lebih disukai dan konfigurasi ini disebut **medan kuat** atau **konfigurasi elektron spin rendah**. bila $\Delta_o < P$, $t_{2g}^3 e_g^1$ lebih disukai dan konfigurasi ini disebut **medan lemah** atau **konfigurasi elektron spin tinggi**. Pilihan yang sama akan terjadi untuk kompleks oktahedral d^7 , d^8 , dan d^9 dan dalam medan kuat akan didapat $t_{2g}^5, t_{2g}^6, t_{2g}^6 e_g^1$ sementara dalam medan lemah akan lebih stabil bila konfigurasinya $t_{2g}^3 e_g^2, t_{2g}^4 e_g^2, t_{2g}^5 e_g^2$. Parameter pemisahan medan ligan Δ_o ditentukan oleh ligan dan logam, sementara energi pemasangan, P, hampir konstan dan menunjukkan sedikit ketergantungan pada identitas logam.

Kompleks bujur sangkar

Kompleks dengan empat ligan dalam bidang yang mengandung atom logam di pusatnya disebut kompleks bujur sangkar. Lebih mudah untuk dipahami bila kita menurunkan tingkat energi kompleks bujur sangkar dengan memulainya dari tingkat energi kompleks oktahedral heksakoordinat. Dengan menempatkan enam ligan di sumbu koordinat Cartesian, kemudian dua ligan perlahan-lahan digeser dari atom pusat dan akhirnya hanya empat ligan yang terikat terletak di bidang xy .

Interaksi dua ligan di koordinat z dengan orbital d_{z^2}, d_{xz} dan d_{yz} menjadi lebih kecil dan tingkat energinya menjadi lebih rendah. Di pihak lain empat ligan sisanya mendekati atom logam dan tingkat energi $d_{x^2-y^2}$ dan d_{xy} naik akibat pergeseran dua ligan. Hal ini menghasilkan urutan tingkat energinya menjadi $d_{xz}, d_{yz} < d_{z^2} < d_{xy} \ll d_{x^2-y^2}$ (Gambar 6.7). Kompleks $Rh^+, Ir^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}$, dan Au^{3+} dengan konfigurasi d^8 cenderung membentuk struktur bujur sangkar sebab 8 elektron menempati orbital terendah dan orbital tertinggi $d_{x^2-y^2}$ kosong.



Gambar 6.7 Perubahan energi orbital dari koordinasi oktahedral ke bujur sangkar.

Kompleks tetrahedral

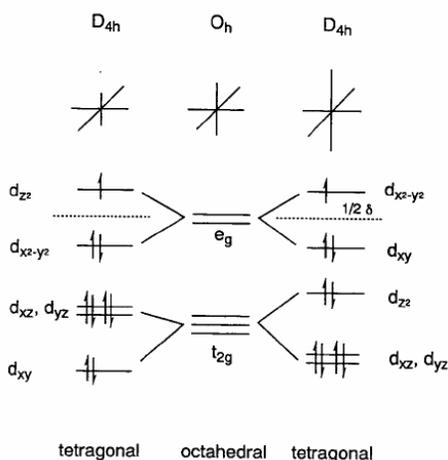
Kompleks tetrahedral memiliki empat ligan di sudut tetrahedral di sekitar atom pusat. $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Ni}(\text{CO})_4$, dsb. adalah contoh-contoh kompleks berbilangan oksidasi 4 (Gambar 6.5). Bila suatu logam ditempatkan di titik nol sumbu Cartesian, seperti dalam kompleks oktahedral, orbital e ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) terletak jauh dari ligan dan orbital t_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) lebih dekat ke ligan. Akibatnya, tolakan elektronik lebih besar untuk orbital t_2 , yang didestabilkan relatif terhadap orbital e . Medan ligan yang dihasilkan oleh empat ligan membelah orbital d yang terdegenerasi menjadi dua set orbital yang terdegenerasi rangkap dua e_g dan yang terdegenerasi rangkap tiga t_g (Fig. 6.6). Set t_2 memiliki energi $+2/5 \Delta_t$ dan set e memiliki energi $-3/5 \Delta_t$ dengan pembelahan ligan dinyatakan sebagai Δ_t . Karena jumlah ligan hanya $4/6 = 2/3$ dibandingkan jumlah ligan dalam kompleks oktahedral, dan tumpangtindih ligan menjadi lebih kecil maka pembelahan ligan Δ_t sekitar separuh Δ_o . Akibatnya, hanya konfigurasi elektron spin tinggi yang dikenal dalam kompleks tetrahedral. Energi pembelahan ligan dihitung dengan metoda di atas sebagaimana diperlihatkan dalam Tabel 6.2.

Tabel 6.2 Energi penstabilan medan ligan (LFSE).

d^n	contoh	Oktahedral			Tetrahedral		
		medan kuat (LS)	medan lemah(HS)				
		n	Δ_o	n	Δ_o	n	Δ_t
d^1	Ti^{3+}	1	0.4	1	0.4	1	0.6
d^2	V^{3+}	2	0.8	2	0.8	2	1.2
d^3	Cr^{3+}, V^{2+}	3	1.2	3	1.2	3	0.8
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	2	1.6	4	0.6	4	0.4
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	1	2.0	5	0	5	0
d^6	Fe^{2+}, Co^{3+}	0	2.4	4	0.4	4	0.6
d^7	Co^{2+}	1	1.8	3	0.8	3	1.2
d^8	Ni^{2+}	2	1.2	2	1.2	2	0.8
d^9	Cu^{2+}	1	0.6	1	0.6	1	0.4
d^{10}	Cu^1	0	0	0	0	0	0

Efek Jahn-Teller

Bila orbital molekul poliatomik nonlinear terdegenerasi, degenerasinya akan dihilangkan dengan mendistorsikan molekulnya membentuk simetri yang lebih rendah dan akhirnya energinya lebih rendah. Inilah yang dikenal dengan efek Jahn-Teller dan contoh khasnya adalah distorsi tetragonal dari kompleks oktahedral kompleks Cu^{2+} heksakoordinat.



Gambar 6.8 Pembelahan Jahn Teller ion Cu^{2+} .

Ion Cu^{2+} memiliki konfigurasi d^9 dan orbital e_g dalam struktur oktahedral diisi oleh tiga elektron. Bila orbital e_g membelah dan dua elektron menempati orbital yang lebih rendah dan satu elektron

di orbital yang lebih atas, sistemnya akan mendapatkan energi sebesar separuh perbedaan energi, δ , dari pembelahan orbital. Oleh karena itu distorsi tetragonal dalam sumbu z disukai.

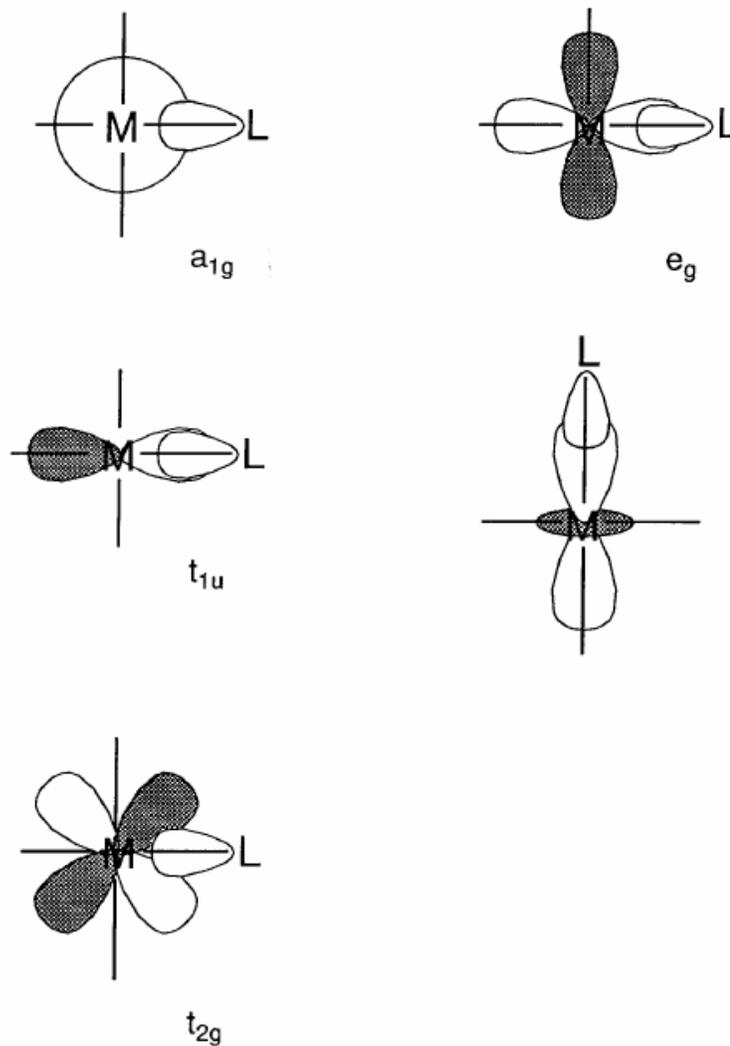
Teori orbital molekul kompleks logam transisi

Karakteristik ikatan logam transisi–ligan menjadi jelas dengan analisis orbital molekul dari logam $3d$ yang dikoordiansi oleh enam ligan yang identik, dalam kompleks $[ML_6]$. Akibat interaksi antara logam dan ligan terbentuk orbital molekul ikatan, non-ikatan dan anti-ikatan.

Umumnya, tingkat energi orbital ligans lebih rendah dari tingkat energi orbital logam, orbital ikatan memiliki karakter ligan lebih besar dan orbital non-ikatan dan anti-ikatan lebih memiliki karakter logam. Proses pembentukan orbital molekul σ dan π dideskripsikan tahap demi tahap berikut ini.

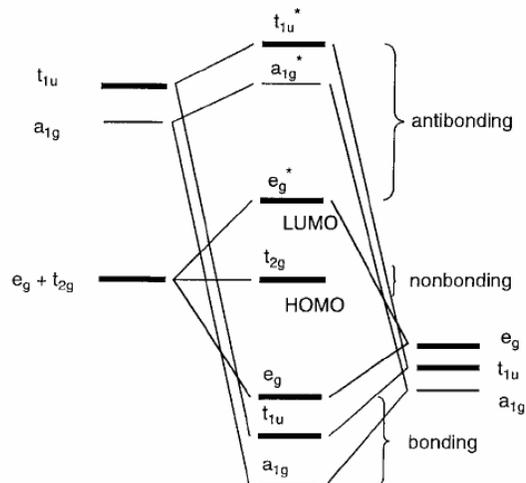
Orbital σ

Pertama perhatikan ikatan M-L dan interaksi orbital s, p, d atom pusat dan orbital ligan dengan mengasumsikan logamnya di pusat koordinat dan ligan di sumbu-sumbu koordinat. Karena ikatan σ tidak memiliki simpul sepanjang sumbu ikatannya, orbital s logam (a_{1g} tidak terdegenerasi) orbital p_x, p_y, p_z (t_{1g} terdegenerasi rangkap tiga) dan orbital $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ (e_g terdegenerasi rangkap dua) akan cocok dengan simetri (tanda +,-) dan bentuk orbital σ ligan (Gambar 6.9).



Gambar 6.9 Hubungan antara orbital logam dan ligan selama pembentukan ikatan σ .

Bila orbitals ligan adalah σ_1 dan σ_2 di sumbu x , σ_3 dan σ_4 di sumbu y , dan σ_5 dan σ_6 di sumbu z Gambar 6.5, enam orbital atomik ligan dikelompokkan dengan mengkombinasikan linear sesuai dengan simetri orbital logamnya. Maka orbital yang cocok dengan orbital logam a_{1g} adalah a_{1g} ligan ($\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$), yang cocok dengan orbital logam t_{1u} adalah orbital ligan t_{1u} ($\sigma_1 - \sigma_2$, $\sigma_3 - \sigma_4$, $\sigma_5 - \sigma_6$) dan yang cocok dengan orbital logam e_g adalah orbital ligan e_g ($\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$, $2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$). Antara orbital logam e_g dan kelompok orbital ligan dan orbital molekular ikatan dan anti-ikatan akan terbentuk. Hubungan ini ditunjukkan di Gambar 6.10.



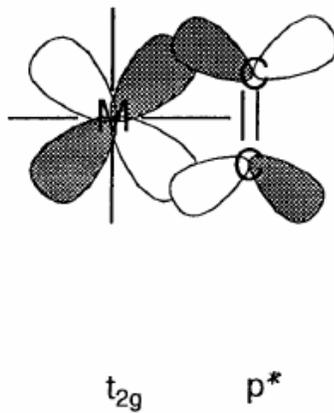
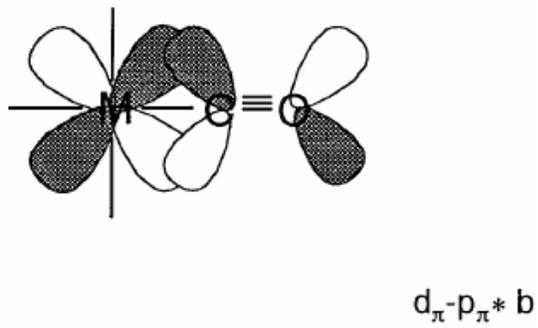
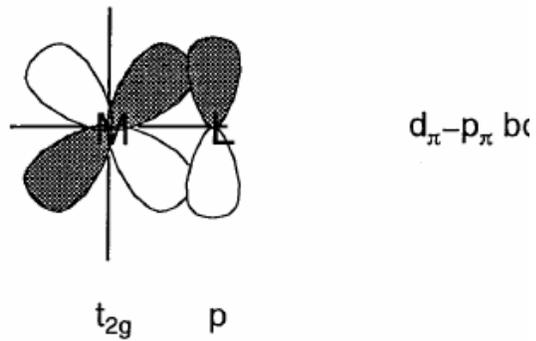
Gambar 6.10 Orbital molekul ikatan dan anti-ikatan M(metal)-L(ligan).

Urutan tingkat orbital molekul dari tingkat energi terendah adalah ikatan ($a_{1g} < t_{1u} < e_g$) < non-ikatan (t_{2g}) < anti-ikatan ($e_g^* < a_{1g}^* < t_{1u}^*$). Misalnya, kompleks seperti $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 18 elektron valensi, 6 dari kobal dan 12 dari amonia, menempati 9 orbital dari bawah ke atas, dan t_{2g} adalah HOMO dan e_g^* adalah LUMO. Perbedaan energi antara kedua tingkat tersebut berkaitan dengan pembelahan medan ligan splitting. Jadi set e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) dan ligan di sudut oktahedral dari membentuk orbital σ tetapi set t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) tetap non-ikatan sebab orbitalnya tidak terarahkan ke orbital σ .

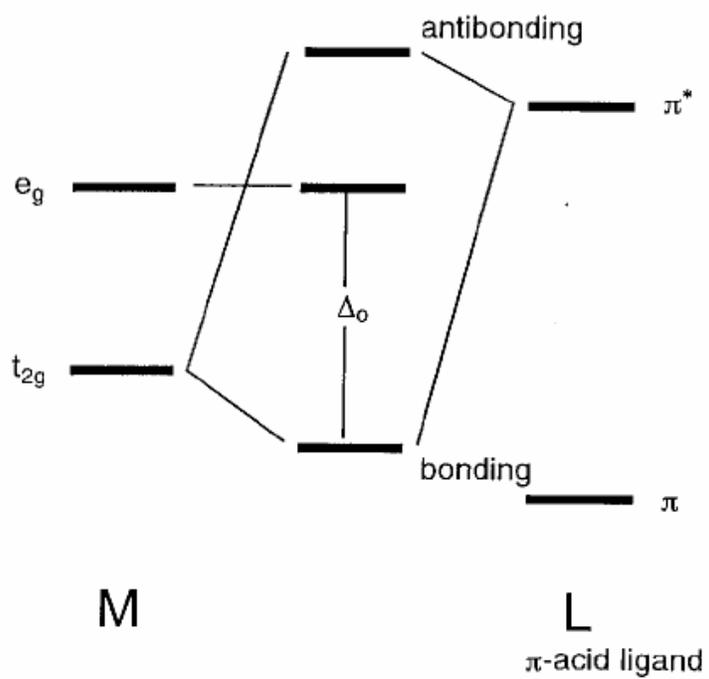
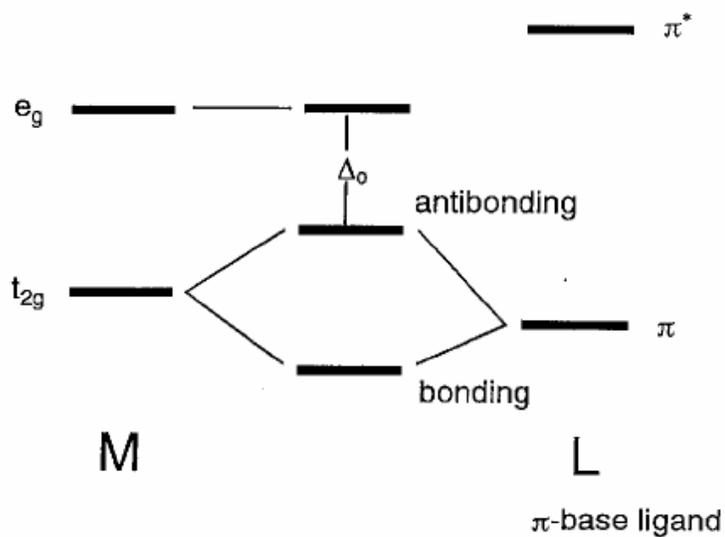
Ikatan π

Bila orbital atomik ligan memiliki simetri π (yakni dengan simpul di sepanjang sumbu ikatan), orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$) bersifat non-ikatan dan orbital t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) memiliki interaksi ikatan dengannya (Gambar 6.11). Dalam ion halida, X^- , atau ligand aqua, H_2O , orbital p bersimetri π memiliki energi lebih rendah daripada orbital logam t_{2g} dan orbital molekul, yang lebih rendah dari orbital t_{2g} dan orbital molekul, yang lebih tinggi dari orbital t_{2g} terbentuk. Akibatnya, perbedaan energi Δ_o antara orbital e_g dan anti-ikatan menjadi lebih kecil. Di pihak lain, bila ligan memiliki orbital π anti ikatan dalam molekul, seperti karbon monoksida atau etilena, orbital π^* cocok dengan bentuk dan simetri orbital t_{2g} dan orbital molekul ditunjukkan di Gambar 6.12 (b) terbentuk. Akibatnya, tingkat energi orbital ikatan menurun dan Δ_o menjadi lebih besar.

Dengan menggunakan pertimbangan orbital molekul sederhana ini, pengaruh interaksi σ dan π antara logam dan ligan pada orbital molekul secara kualitatif dapat dipahami.



Gambar 6.11 Hubungan orbital logam dan ligan dalam pembentukan ikatan π .

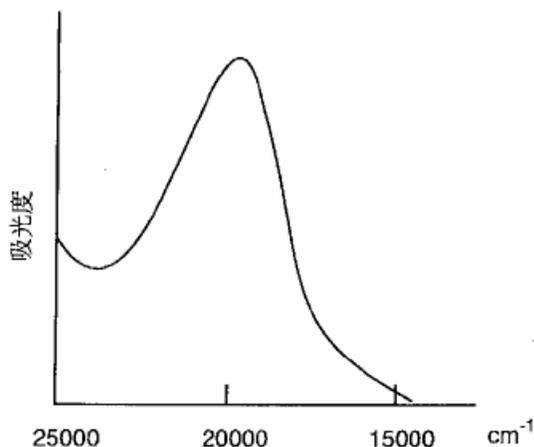


Gambar 6.12 Perubahan energi akibat pembentukan ikatan π M-L.

Spektra

Banyak kompleks logam transisi memiliki warna yang khas. Hal ini berarti ada absorpsi di daerah sinar tampak dari elektron yang dieksitasi oleh cahaya tampak dari tingkat energi orbital molekul kompleks yang diisi elektron ke tingkat energi yang kosong. Bila perbedaan energi antar orbital yang dapat mengalami transisi disebut ΔE , frekuensi absorpsi ν diberikan oleh persamaan $\Delta E = h\nu$. Transisi elektronik yang dihasilkan oleh pemompaan optis (cahaya) diklasifikasikan secara kasar menjadi dua golongan. Bila kedua orbital molekul yang memungkinkan transisi memiliki karakter utama d , transisinya disebut **transisi d-d** atau **transisi medan ligan**, dan panjang gelombang absorpsinya bergantung sekali pada pembelahan medan ligan. Bila satu dari dua orbital memiliki karakter utama logam dan orbital yang lain memiliki karakter ligan, transisinya disebut **transfer muatan**. Transisi transfer muatan diklasifikasikan atas transfer muatan logam ke ligan (*metal (M) to ligand (L) charge-transfers (MLCT)*) dan transfer muatan ligan ke logam (LMCT).

Karena analisis spektra kompleks oktahedral cukup mudah, spektra kompleks ini telah dipelajari dengan detail beberapa tahun. Bila kompleks memiliki satu elektron d , analisisnya sangat sederhana. Misalnya, Ti dalam $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ adalah ion d^1 , dan elektronnya menempati orbital t_{2g} yang dihasilkan oleh pembelahan medan ligan oktahedral. Kompleksnya berwarna ungu akibat absorpsi pada 492 nm (20300 cm^{-1}) (Gambar 6.13) berhubungan dengan pemompaan optis elektron d ke orbital e_g . Namun, dalam kompleks dengan lebih dari satu elektron d , ada interaksi tolakan antar elektron, dan spektrum transisi $d-d$ memiliki lebih dari satu puncak. Misalnya kompleks d^3 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ menunjukkan dua puncak absorpsi $d-d$ pada 400 nm (25000 cm^{-1}), menyarankan bahwa kompleksnya memiliki dua kelompok orbital molekul yang memungkinkan transisi elektronik dengan probabilitas transisi yang besar. Hal ini berarti, bila tiga elektron di orbital t_{2g} dieksitasi ke orbital e_g , ada perbedaan energi karena interaksi tolakan antar elektron.

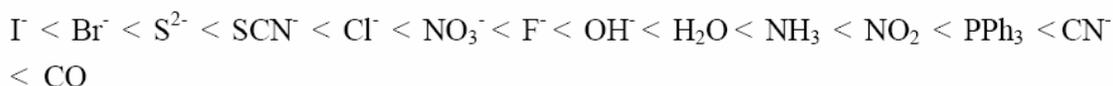


Gambar 6.13 Spektrum absorpsi visibel $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

Diagram Tanabe-Sugano dibangun dengan perhitungan berdasarkan teori medan ligan dan telah digunakan secara luas dalam analisis spektra absorpsi ion d^1 sampai d^9 . Analisisnya menjadi semakin sukar untuk ion dengan banyak elektron. Dalam setiap kasus, keberadaan spektrum $d-d$ mensyaratkan bahwa perbedaan energi orbital yang terisi dan yang kosong ekuivalen dengan energi spektrum UV-visibel, transisinya diperbolehkan oleh aturan seleksi, dan kebolehjadian transisinya cukup tinggi. Biasanya, absorpsi transfer muatan lebih kuat daripada transisi absorpsi medan ligan. LMCT akan muncul bila ligan memiliki pasangan elektron non-ikatan yang energinya cukup tinggi atau logamnya memiliki orbital berenergi rendah yang kosong. Di lain pihak, MLCT akan muncul bila ligan memiliki orbital π^* berenergi rendah, dan kompleks bipyridin adalah contoh baik yang memenuhi syarat ini. Karena waktu hidup keadaan tereksitasi kompleks rutenium biasanya sangat panjang, banyak studi yang telah dilakukan untuk mempelajari reaksi fotoredoksnya.

Deret spektrokimia

Besarnya parameter pembelahan medan ligan Δ_0 ditentukan oleh identitas ligan. Suatu aturan empiris yang disebut **deret spektrokimia** telah diusulkan oleh kimiawan Jepang Rutaro Tsuchida. Aturan ini dibangun dari data empiris yang dikumpulkan bila diukur spektra kompleks yang memiliki atom pusat, bilangan oksidasi dan bilangan koordinasi, dsb sama. Penting dicatat bahwa ligan dengan sifat akseptor π memiliki posisi yang tinggi dalam deret ini.



Walaupun Δ_0 menjadi lebih besar dalam urutan ini, urutan ini bergantung pada identitas atom pusat dan bilangan oksidasinya. Yakni, Δ_0 lebih besar untuk logam *4d* dan *5d* daripada logam *3d* dan menjadi lebih besar dengan meningkatnya bilangan oksidasi. Besarnya Δ_0 berhubungan erat dengan posisi spektrum elektromagnetik, dan merupakan faktor kunci dalam menentukan posisi ligan dalam deret spektrokimia. Ligan donor π (halogen, aqua, dsb.) membuat panjang gelombang absorpsi lebih besar, dan ligan akseptor π (karbonil, olefin, dsb.) memperpendek panjang gelombang absorpsi dengan kontribusi dari ikatan π .

b Kemagnetan

Magnetisasi, M , (momen magnet per satuan volume) suatu sampel dalam medan magnet, H , berbanding lurus dengan besarnya H , dan tetapan perbandingannya adalah, χ , yang bergantung pada sampel.

$$M = \chi H$$

χ disebut dengan susceptibilitas volume dan hasil kali χ dan volume molar sampel V_m disebut dengan susceptibilitas molar χ_m . Dinyatakan dalam persamaan menjadi:

$$\chi_m = \chi \cdot V_m$$

Semua zat memiliki sifat **diamagnetik**, dan selain diamagnetisme, zat dengan elektron tidak berpasangan juga menunjukkan sifat **paramagnetisme**, besar sifat paramagnetisme sekitar 100 kali lebih besar daripada sifat diamagnetisme. **Hukum Curie** menunjukkan bahwa paramagnetisme berbanding terbalik dengan suhu:

$$\chi_m = A + \frac{C}{T}$$

T adalah temperatur mutlak dan A dan C adalah konstanta. Dalam metoda Gouy atau Faraday, momen magnet dihitung dari perubahan berat sampel bila digantungkan dalam pengaruh medan

magnet. Selain metoda ini, metoda yang lebih sensitif adalah *SQUID* (*superconducting quantum interference device*) yang telah banyak digunakan untuk melakukan pengukuran sifat magnet.

Paramagnetisme diinduksi oleh momen magnet permanen elektron tak berpasangan dalam molekul dan suseptibilitas molarnya berbanding lurus dengan momentum sudut spin elektron. Paramagnetisme kompleks logam transisi blok *d* yang memiliki elektron tak berpasangan dengan bilangan kuantum spin 1/2, dan setengah jumlah elektron tak berpasangan adalah bilangan kuantum spin total *S*. Oleh karena itu, momen magnet hanya berdasarkan spin secara teori dapat diturunkan mengikuti persamaan:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ adalah Bohr magneton.

Banyak kompleks logam *3d* menunjukkan kecocokan yang baik antara momen magnet yang diukur dengan neraca magnetik dan yang dihasilkan dari persamaan di atas. Hubungan antara jumlah elektron yang tak berpasangan dan suseptibilitas magnet kompleks diberikan di Tabel 6.3. Karena kecocokan ini dimungkinkan untuk menghitung jumlah elektron yang tidak berpasangan dari hasil pengukuran magnetiknya. Misalnya, misalnya kompleks Fe^{3+} *d⁵* dengan momen magnet sekitar 1.7 μ_B adalah kompleks spin rendah dengan satu elektron tak berpasangan, tetapi Fe^{3+} *d⁵* dengan momen magnet sekitar 5.9 μ_B adalah kompleks spin tinggi dengan 5 elektron tak berpasangan.

Tabel 6.3 Jumlah elektron tak berpasangan dan momen magnet (μ_B).

ion logam	Jml e. tak berpas. n	momen magnet spin saja	
		perhitungan	pengukuran
Ti^{3+}	1	1.73	1.7~1.8
V^{3+}	2	2.83	2.7~2.9
Cr^{3+}	3	3.87	3.8
Mn^{3+}	4	4.90	4.8~4.9
Fe^{3+}	5	5.92	5.9

Walaupun, momen magnetik yang terukur tidak lagi cocok dengan nilai spin saja bila kontribusi momentum sudut pada momen magnet total semakin besar. Khususnya dalam kompleks logam $5d$, perbedaan antara yang diukur dan dihitung semakin besar.

Latihan 6.3 Hitung momen magnetik spin saja spin rendah dan spin tinggi kompleks Fe^{2+} .

[Jawab] Karena kompleksnya berion pusat d^6 , spin tingginya akan memiliki 4 elektron tak berpasangan dan momen magnetiknya adalah $4.90 \mu_B$ dan kompleks spin rendah tidak memiliki elektron tak berpasangan dan akan bersifat diamagnetik.

Beberapa material padatan paramagnetik menjadi **feromagnetik** pada temperatur rendah membentuk domain magnetik, yang di dalamnya ribuan spin elektron paralel satu sama lain. Suhu transisi paramagnetik-feromagnetik disebut **suhu Curie**. Bila spin tersusun antiparalel satu sama lain, bahan menjadi **antiferomagnetik**, dan suhu transisi paramagnetik-anti-feromagnetik disebut **suhu Neel**. Bahan menjadi ferimagnetik bila spinnya tidak tepat saling menghilangkan, sehingga masih ada kemagnetannya. Kini, usaha untuk membuat ion logam paramagnetik tersusun untuk menginduksi interaksi feromagnetik antar spin-spinnya. Efek ini tidak mungkin dalam kompleks monointi.

6.3 Kimia organologam logam blok d

Kimia organologam logam transisi masih relatif baru. Walaupun kompleks etilena platina yang disebut dengan garam Zeise, $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$, tetrakarbonilnikel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, dan pentakarboniliron, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, yang kini diklasifikasikan senyawa organologam, telah dipreparasi di abad ke-19, ikatan dan strukturnya waktu itu belum dikehui. Riset W. Hieber dkk pada senyawa karbonil logam merupakan penanda penting di tahun 1930-an, tetapi hasil-hasil studi ini sangat terbatas karena analisis struktur yang belum berkembang pada waktu itu.

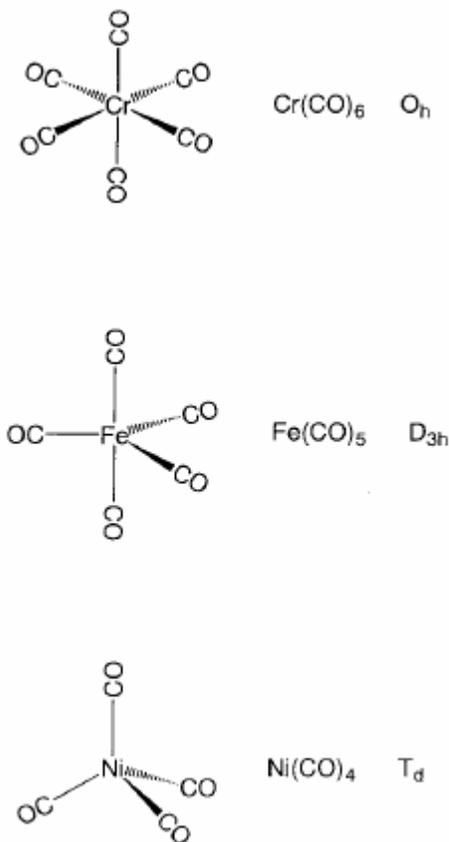
Penemuan ferosen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, di tahun 1951 merupakan fenomena penting dalam kimia organologam. Modus ikatan yang sangat unik dalam senyawa ini menjadi sangat jelas terlihat dengan hasil analisis struktural kristal tunggal sinar-X, spektrum NMR, spektrum IR, dsb; dan merupakan titik awal perkembangan selanjutnya di bidang ini. Merupakan penemuan besar bahwa ferosen menunjukkan kestabilan termal yang tinggi walaupun ada anggapan umum ikatan logam transisi-karbon akan sangat tidak stabil. Namun dengan jelas ditunjukkan bahwa senyawa ini memiliki struktur berlapis dengan lima atom karbon gugus siklopentadienil terikat secara simultan

pada atom besi. Walaupun berbagai modus ikatan ligan hidrokarbon akhirnya ditemukan satu demi satu, aplikasi industri senyawa organologam logam transisi meningkat dengan penemuan katalis polimerisasi olefin (katalis Ziegler), katalis hidrogenasi homogen (katalis Wilkinson), dan katalis sintetik asimetrik. Hadiah Nobel dianugerahkan pada Ziegler dan Natta (1963), E. O. Fischer, dan G. Wilkinson (1973) sebagai penghargaan atas pentingnya penemuan-penemuan ini.

Berdasarkan definisi, dalam senyawa organologam, paling tidak ada satu ikatan logam-karbon, tetapi kompleks CN dan sebagainya biasanya dianggap bukan senyawa organologam. Senyawa logam karbonil merupakan senyawa organologam; dalam berbagai aspek ikatan, struktur dan reaksi, dan senyawa-senyawa ini merupakan sistem model yang baik untuk memahami esensi kimia organologam logam transisi.

a Senyawa karbonil logam

Senyawa karbonil logam yang terdiri atas logam dan ligan CO biasanya dipreparasi dengan reaksi langsung serbuk logam yang kereaktifannya tinggi dengan karbon monoksida, atau dengan reduksi garam logam ke valensi nol diikuti dengan reaksi dengan karbon monoksida tekanan tinggi. Namun, tetrakarbonilnikel, ditemukan pertamakali di akhir abad 19, terbentuk dengan reaksi logam nikel dan karbon monoksida pada suhu kamar dan tekanan atmosfer. Preparasi senyawa karbonil logam yang lain, di pihak lain memerlukan suhu dan tekanan tinggi.



Gambar 6.14 Struktur senyawa karbonil logam.

Senyawa karbonil logam mononuklir memiliki struktur koordinasi polihedral yang bersimetri tinggi. Kromium, molibdenum, dan tungsten heksakarbonil, $M(CO)_6$, mempunyai struktur oktahedral reguler, penta-koordinat pentakarbonilbesi, $Fe(CO)_5$, berstruktur segitiga bipiramid, dan tetrakarbonilnikel, $Ni(CO)_4$, memiliki koordinasi tetrahedral reguler (Gambar 6.14). Atom karbon ligan karbonil berkoordinasi dengan logam, dan lingkungan CO berorientasi searah dengan sumbu logam-karbon. Karbonil logam binuklir $Mn_2(CO)_{10}$ memiliki ikatan Mn-Mn yang menghubungkan dua piramida bujur sangkar $Mn(CO)_5$. Dalam $Fe_2(CO)_9$, dua sub satuan $Fe(CO)_3$ dijembatani tiga ligan CO, dan dalam $Co_2(CO)_8$, dua satuan $Co(CO)_3$ digabungkan dengan tiga jembatan CO dan sebuah ikatan Co-Co.

Ada sejumlah senyawa karbonil logam dengan ikatan logam-logam yang menghubungkan tiga atau lebih logam, dan CO terminal, μ -CO (jembatan di antara dua logam), dan μ_3 -CO (jembatan yang

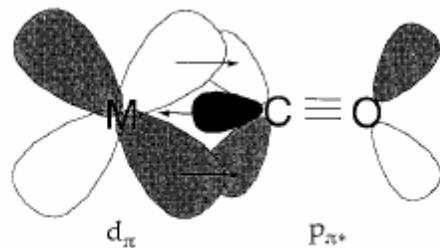
menutupi tiga logam) berkoordinasi dengan kerangka logam (lihat bagian 6.3 (f)). Banyak karbonil kluster yang dibentuk dengan reaksi senyawa karbonil mononuklir dan karbonil binuklir. Senyawa karbonil logam khas dan sifatnya diberikan di Tabel 6.4.

Tabel 6.4 Senyawa karbonil logam stabil.

	5	6	7	8	9	10
4	V(CO) ₆ padatan hitam d.70	Cr(CO) ₆ padatan putih d.130	Mn ₂ (CO) ₁₀ padatan kuning mp 154	Fe(CO) ₅ cairan kuning bp 103	Co ₂ (CO) ₈ padatan merah mp 51	Ni(CO) ₄ Cairan tak berwarna bp 42.1
5		Mo(CO) ₆ padatan putih menyublim	Tc ₂ (CO) ₁₀ padatan putih mp 160	Ru ₃ (CO) ₁₂ padatan oranye d.150	Rh ₆ (CO) ₁₆ padatan hitam d.220	
6		W(CO) ₆ padatan putih menyublim	Re ₂ (CO) ₁₀ padatan putih mp 177	Os ₃ (CO) ₁₂ padatan oranye mp 224	Ir ₄ (CO) ₁₂ padatan kuning d.220	

Donasi balik

Senyawa karbonil logam terdiri dari karbon monoksida yang terkoordinasi pada logam bervalensi nol. Untuk waktu yang lama, orang tidak dapat menjelaskan mengapa ikatan semacam itu mungkin terjadi, dan apalagi ikatannya stabil. Kepercayaan bahwa ikatan koordinasi normal dibentuk dengan donasi elektron dari ligan yang sangat basa kepada logam merupakan dasar teori koordinasi A. Werner. Karena kebasaaan karbon monoksida sangat rendah ikatan logam-karbon biasanya tidak stabil, oleh karena itu penjeasan yang cocok untuk kestabilan senyawa karbonil logam perlu dicari. Bila bentuk dan simetri orbital *d* logam dan orbital π (anti ikatan)CO untuk ikatan karbon-oksigen bond cocok untuk tumang tindih, interaksi ikatan antara logam dan karbon diharapkan dapat dibentuk. Skema ikatannya ditunjukkan di Gambar 6.15 berdasarkan pandangan ini. Mekanisme elektron didonasikan ke orbital π^* karbon monoksida yang kosong dari orbital *d* logam disebut **donasi balik**. Karena akumulasi elektron yang terlalu banyak dalam logam yang berbilangan oksidasi rendah dihindari, donasi balik menghasilkan stabilisasi ikatan M-C.



Gambar 6.15 donasi balik dalam karboni logam.

Peningkatan dalam orde ikatan logam-karbon direfleksikan dalam peningkatan frekuensi ulur M-C dan penurunan frekuensi ulur C-O dalam spektrum vibrasinya. Spektrum IR sangat bermanfaat sebab frekuensi karbonil sangat mudah dideteksi. Penurunan bilangan oksidasi logam dengan aliran muatan negatif dari ligan yang terkoordinasi tercerminkan dalam penurunan frekuensi ulur C-O.

b Kompleks hidrokarbon

Senyawa organologam adalah senyawa yang memiliki ikatan logam-karbon, dan antara satu sampai delapan atom karbon dalam ligan hidrokarbon terikat ke logam. **Haptisitas** mendeskripsikan jumlah atom dalam ligan yang mempunyai interaksi koordinatif dengan logamnya dan jumlah ini ditambahkan ke simbol η . Sebagai contoh η^5 (pentahapto)-siklopentadienil (Tabel 6.5).

Sebuah ligan yang mendonasikan sejumlah bilangan ganjil elektron pada logam secara formal adalah radikal dan radikal akan distabilkan dengan ikatannya pada logam. Sebuah ligan yang mendonasikan sejumlah genap elektron pada logam biasanya molekul netral dan ligan ini stabil bahkan tanpa dengan terikat pada logam. Ligan karben atau karbin merupakan kekecualian. Rumus kimia senyawa organologam diungkapkan dalam banyak kasus dengan menggunakan kurung siku [] seperti untuk senyawa kompleks, dan dalam buku ini akan diikuti konvensi ini.

Tabel 6.5 Haptisitas dan jumlah elektron didonasikan oleh ligan hidrokarbon.

Nama	Haptisitas	Jumlah elektron	Contoh
Alkil	η^1	1	$W(CH_3)_6$
Alkiliden	η^1	2	$Cr(CO)_3\{C(OCH_3)C_6H_5\}$
Alkena	η^2	2	$K[PtCl_3(C_2H_4)]$
π -alil	η^3	3	$Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$
Diena	η^4	4	$Fe(CO)_3(\eta^4-C_4H_6)$
Siklopentadienil	η^5	5	$Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$
Arena	η^6	6	$Cr(\eta^6-C_6H_6)_2$
Tropilium	η^7	7	$V(CO)_3(\eta^7-C_7H_7)$
Siklooctatetraena	η^8	8	$U(\eta^8-C_8H_8)_2$

Latihan 6.4 Deskripsikan perbedaan antara ligan siklopentadiena dan siklopentadienil.

[Jawab] Rumus siklopentadiena adalah C_5H_6 dan mengikat logam sebagai ligan η^2 atau η^4 . Rumus siklopentadienil C_5H_5 dan mengikat logam sebagai ligan η^1 , η^3 atau η^5 .

Ligan Alkil

Senyawa logam transisi alkil atau aril memiliki ikatan M-C tunggal. Walaupun telah banyak usaha dilakukan untuk mencoba mempreparasi senyawa ini, isolasi senyawa alkil dan aril logam transisi selalu menemui kegagalan. Baru tahun 1950 senyawa kompleks alkil yang stabil dapat diisolasi. $Cp_2ZrCl(Pr)$, WMe_6 , $CpFeMe(CO)_2$, $CoMe(py)(dmg)_2$, ($dmg = \text{dimetilglooksimato}$), $IrCl(X)(Et)(CO)(PPh_3)_2$, $NiEt_2(bipy)$, $PtCl(Et)(PEt_3)_2$ merupakan senyawa-senyawa khas alkil logam. Dari berbagai proses sintesis yang dikembangkan selama ini, reaksi senyawa yang mengandung ikatan M-halogen dengan senyawa alkil logam golongan utama, seperti reagen Grignard atau senyawa organolitium, merupakan rute sintesis yang umum. Khususnya vitamin B12, yang karena menentukan struktur ini D. Hodgkin (hadiah Nobel 1964) diketahui memiliki ikatan Co-C yang sangat stabil. Senyawa alkil logam yang hanya memiliki ligan alkil seperti WMe_6 , disebut **alkil homoleptik**.

Secara perlahan kemudian diterima pendapat bahwa penyebab utama ketakstabilan kompleks alkil adalah rendahnya energi aktivasi dekomposisinya bukan karena rendahnya energi ikatan M-C. Rute dekomposisi yang paling umum adalah eliminasi β . Yakni interaksi ligan hidrokarbon dan logam cenderung menghasilkan hidrida logam dan olefin. Interaksi semacam ini disebut dengan

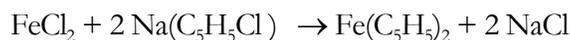
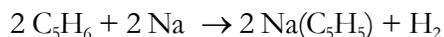
interaksi agostik. Walaupun ligan alkil dan aril adalah ligan 1-elektron, alkil dan aril dianggap anion bila bilangan oksidasi logamnya dihitung. Dalam hal ini ligan hidrida, H, mirip dengan ligan alkil.

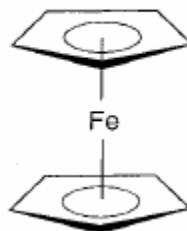
Kompleks alil π

Bila suatu gugus alil, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, diikat pada logam melalui atom karbon, alil ini akan merupakan ligan 1 elektron mirip dengan alkil. Bila ikatan rangkapnya terdelokalisasi, tiga atom karbon akan terikat pada logam secara serentak sebagai ligan 3 elektron. Jadi, ini juga merupakan ligan berelektron ganjil dan secara formal berupa anion dan distabilkan dengan berkoordinasi dengan logam. $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{Ac})(\text{PPh}_3)$, $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5)$, dsb adalah contoh-contoh yang dikenal baik. Karena modus koordinasi η^1 , η^2 , dan η^3 mungkin terjadi dalam reaksi katalisis senyawa hidrokarbon tak jenuh, berbagai reaksi dapat terjadi.

Kompleks siklopentadienil π

Ligan siklopentadienil, C_5H_5 , sering disingkat dengan Cp. C_5Me_5 , yakni Cp yang atom hidrogennya digantikan dengan metil, merupakan ligan yang sangat berguna disebut Cp bintang dilambangkan dengan Cp*. Ferosen, Cp_2Fe , adalah senyawa besi bewarna oranye yang sangat stabil dengan dua gugus siklopentadienil terikat pada besi. Senyawa ini ditemukan secara independen di dua laboratorium, tetapi penemunya menyarankan struktur yang tidak tepat. Struktur yang tepatnya dijelaskan oleh kelompok G. Wilkinson, yang menerima hadiah Nobel 1973. Preparasi ferosen biasanya dilakukan dengan reaksi berikut:





Gambar 6.16 Struktur ferosen.

Analisis struktur kristal tunggal dengan sinar- X menunjukkan bahwa struktur ferosen adalah atom besi yang terletak di antara dua cincin C_5H_5 (struktur *sandwich*) (Gambar 6.16). Lima atom karbon berikatan dengan besi secara simultan dalam ferosen, dan ikatan C-C tak jenuhnya terdelokalisasi dalam cincin beranggotakan lima tersebut. Karena ikatan seperti ini tidak dikenal sebelumnya, penemuan ini menimbulkan minat yang besar, berbagai senyawa turunannya disintesis dan berbagai sifat kimianya juga dipelajari (Tabel 6.6).

Tabel 6.6 Senyawa-senyawa *sandwich* khas ($Cp = \eta^5-C_5H_5$)

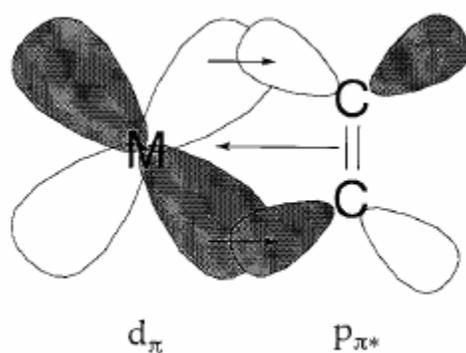
	4	5	6	7	8	9	10
	Cp_2TiCl_2	Cp_2V	Cp_2Cr	Cp_2Mn	Cp_2Fe	Cp_2Co	Cp_2Ni
4	merah mp 230	hitam mp 167	Skarlet mp 173	coklat mp 193	Oranye mp 174	hitam mp 173	hijau d.173
	Cp_2ZrCl_2	Cp_2NbCl_2	Cp_2MoCl_2	Cp_2TcH	Cp_2Ru		
5	putih mp 248	coklat	hijau d.270	kuning mp 150	kuning mp 200		
	Cp_2HfCl_2	Cp_2TaCl_2	Cp_2WCl_2	Cp_2ReH	Cp_2Os		
6	putih mp 234	coklat	hijau d.250	kuning mp 161	putih mp 229		

Ligan siklopentadienil adalah ligan 5-elektron dan secara formal adalah anion. Bila hanya satu dari lima atom karbon terikat pada logam, maka ligan ini menjadi ligan 1-elektron seperti gugus alkil. Ligan siklopentadienil menjadi ligan 3-elektron dalam kasus yang jarang terjadi saat berkoordinasi dengan logam sebagai sistem alil π yang melalui 3 atom karbon. Gugus Cp ferosen memiliki kereaktivitas yang analog dengan senyawa aromatik. Karena gugus Cp memainkan peran yang penting sebagai ligan penstabil untuk memungkinkan preparasi senyawa baru dengan modus

ikatan baru logam-ligan, cukup beralasan untuk mengklaim bahwa ligan ini telah membuat sumbangan penting dalam kimia organologam. Kalau di ferosen dua ligan Cp terikat sejajar, dalam Cp_2TiCl_2 dan Cp_2MoH_2 Cp terikat sebagai senyawa *sandwich* yang bersudut.

Kompleks olefin

Garam Zeise, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, merupakan senyawa organologam tertua dan disintesis kira-kira tahun 1825 oleh Zeise, walaupun struktur koordinasinya diasumsikan baru tahun 1954 dan dikonfirmasi dengan difraksi neutron tahun 1975. Modus koordinasi olefin pada logam transisi dideskripsikan dengan model Dewar-Chatt-Duncanson dan ikatan antara logam dan olefin distabilkan dengan adanya kontribusi donasi balik $d\pi-p\pi^*$. Olefin adalah ligan 2-elektron dan banyak senyawa kompleks olefin dengan atom pusatnya berbilangan oksidasi rendah. Diena atau triena dengan dua atau lebih ikatan rangkap berkoordinasi pada logam sebagai ligan 4-elektron atau 6-elektron. $Fe(CO)_3(C_4H_6)$ dan $Ni(cod)_2$, dengan butadiena atau siklooktadiena (*cyclooctadienes*=cod) berkoordinasi dengan logam adalah dua contoh yang dikenal dengan baik. Karena siklooktadiena dengan mudah dieliminasi dari $Ni(cod)_2$, senyawa ini digunakan untuk menghasilkan logam nikel bervalensi nol dengan mudah. Senyawa kompleks ini sering disebut dengan nikel telanjang.



Gambar 6.17 Donasi balik dalam kompleks olefin.

Kompleks arena

Senyawa aromatik adalah senyawa yang mengandung donor 6-elektron yang berkoordinasi pada logam transisi dalam modus η^6 dengan enam atom karbon. Bisbenzenekromium, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, merupakan contoh khas senyawa ini. Senyawa ini dipreparasi dengan mereduksi khromium klorida dalam benzen dan senyawa ini memiliki struktur *sandwich* dengan atom khromium disisipkan di antara dua cincin benzen. Bila satu ligan benzen diganti dengan tiga karbonil, didapatkan $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Aturan 18 elektron

Elektron valensi dan jumlah tertentu elektron valensi sangat penting peranannya dalam kimia. Perubahan elektron valensi akan berakibat besar pada ikatan, struktur, dan reaksi senyawa. Karena baik logam maupun senyawa organik terlibat dalam senyawa organologam, perhitungan jumlah elektronnya menjadi rumit. Ligan hidrokarbil diklasifikasikan sebagai molekul netral yang berkoordinasi pada logam atau sebagai radikal yang berkoordinasi pada logam, dan radikal, seperti alkil dan siklopentadienil, biasanya disebut ligan anionik. Transfer satu elektron dari logam ke ligan radikal membuat ligan secara formal menjadi anion. Namun, akan menjadi lebih tidak membingungkan bila dalam perhitungan jumlah elektron valensi baik logam dan ligan dianggap netral. Jumlah elektron donor dalam ligan karbon dengan cara pandang netral seperti ini diberikan di 6.5. Penting untuk dicatat bahwa walaupun dalam ligan yang sama, jumlah elektron donor yang diberikan oleh ligan berbeda bergantung pada atom yang terikat yang memiliki interaksi koordinatif dengan logam. Misalnya 1, 3 atau 5 elektron dapat didonasikan dari ligan siklopentadienil, bergantung pada jenis interaksi koordinatifnya dengan logam.

Bila jumlah total elektron valensi logam dan ligan adalah 18, senyawa organologam logam transisi biasanya akan stabil. Misalnya, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$, memenuhi **aturan 18 elektron** ini, tetapi bagian monomer dari $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, atau $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$, hanya memiliki 17 elektron dan elektron sisanya dari atom logam partnernya dengan membentuk ikatan logam-logam. Tidak seperti aturan oktet dalam senyawa golongan utama, keberlakuan aturan 18 elektron terbatas. Dengan kata lain, aturan ini hanya syarat cukup tetapi senyawa dengan kestabilan termal tinggi tidak selalu senyawa dengan 18 elektron.

Walaupun ada banyak senyawa organologam golongan 6 (golongan khromium) sampai Golongan 9 (golongan kobal) dengan ligan karbonil dan siklopentadienil yang memenuhi aturan 18 elektron, banyak senyawa logam transisi awal (Golongan 3 - 5) dan Golongan 10 (golongan nikel) tidak memenuhi aturan ini. Misalnya, $W(CH_3)_6$ (12e), $TiCl_2(C_5H_5)_2$ (16e), dan $IrCl_2(CO)(PPh_3)_2$ (16e), $V(CO)_6$ (17e), $Co(C_5H_5)_2$ (19e), $Ni(C_5H_5)_2$ (20e). Namun, aturan 18 elektron memberikan isyarat tentang modus ikatan yang ada dalam senyawa tersebut. Misalnya $Fe(C_5H_5)_2(CO)_2$ dengan dua ligan pentahapto siklopentadienil yang secara formal memiliki 22 elektron, tetapi bila satu ligan adalah monohapto, senyawanya akan memiliki 18 elektron. Analisis struktur telah menunjukkan bahwa koordinasi senyawa ini adalah monohapto.

Latihan 6.5 Hitung elektron valensi dalam $CpMn(CO)_3$.

[Jawab] Ada 18 Mn (7), Cp(5) dan tiga CO(6).

c Kompleks Fosfin

Fosfin tersier, PX_3 , sangat bermanfaat sebagai ligan penstabil dalam kompleks logam transisi dan ligan ini berkoordinasi dengan logam dalam bilangan oksidasi yang bervariasi dari tinggi ke rendah. Fosfin biasanya digunakan sebagai ligan karbonil atau siklopentadienil dalam kompleks organologam. PX_3 adalah basa Lewis dan berkoordinasi dengan logam menggunakan pasangan elektron bebas pada fosfor dan menunjukkan keasaman π bila memiliki substituen X yang meliputi Ph, Cl atau *f* yang memiliki sifat menerima elektron yang kuat. Biasanya, keasaman π -nya akan menjadi lebih rendah dengan urutan $PF_3 > PCl_3 > PPh_3 > PR_3$. Trifenilfosfin dan trietilfosfin adalah fosfin tersubstitusi yang khas. Kompleks fosfin tersier terutama halida logamnya diberikan di Tabel 6.7. Mangan, Mn, dan logam transisi awal jarang membentuk kompleks fosfin.

Tabel 6.7 Kompleks fosfin tersier (dmpe = 1,2-bisdimetilfosfino- etana; dppe = 1,2-bisdifenilfosfinoetana)

	4	5	6	7
4	[TiCl ₄ (PPh ₃) ₂]	[VCl ₃ (PMePh ₂) ₂]	[CrCl ₂ (dmpe) ₂]	[Mn(CO) ₄ (PPh ₃)]
5	[ZrCl ₄ (dppe)]	[NbCl ₄ (PEtPh ₂) ₂]	[MoCl ₃ (PMePh ₂) ₃]	[TcCl ₃ (PMe ₂ Ph) ₃]
6	[HfCl ₄ (dppe)]	[TaCl ₄ (PEt ₃) ₂]	[WCl ₄ (PPh ₃) ₂]	[ReCl ₃ (PMe ₂ Ph) ₃]

	8	9	10	11
4	[FeCl ₂ (PPh ₃) ₂]	[CoCl ₂ (PPh ₃) ₂]	[NiCl ₂ (PEt ₃) ₂]	[CuBr(PEt ₃) ₄]
5	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	[RhCl(PPh ₃) ₃]	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	[AgCl(PPh ₃)]
6	[OsCl ₃ (PPh ₃) ₃]	[IrCl ₃ (PPh ₃) ₃]	[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	[AuCl(PPh ₃)]

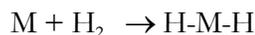
Banyak turunan dapat dipreparasi dengan mensubstitusi halogen dalam kompleks fosfin. Sejumlah kompleks fosfin polidentat dengan lebih dari dua koordinasi, dan juga fosfin monodentat, telah dipreparasi dan digunakan sebagai ligan penstabil dalam hidrida, alkil, dinitrogen, dan dihidrogen. Kompleks rodium atau rutenium, dengan fosfin yang optis aktif terkoordinasi pada logam itu, merupakan katalis yang baik untuk sintesis asimetrik.

d Kompleks molekul kecil

Dua atau tiga molekul atomik, seperti H₂, N₂, CO, NO, CO₂, NO₂, dan H₂O, SO₂ adalah **molekul kecil** dan kimia kompleks molekul kecil ini sangat penting tidak hanya dalam kimia anorganik tetapi juga dalam kimia katalisis, bioanorganik dan lingkungan. Kompleks molekul kecil selain air dan karbon monoksida telah disintesis baru-baru ini. Kompleks dihidrogen baru dilaporkan tahun 1984.

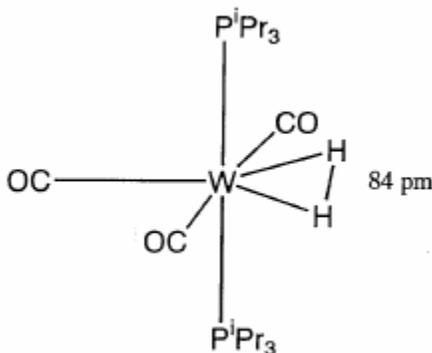
Kompleks dihidrogen

Reaksi adisi oksidatif molekul hidrogen, H₂, merupakan salah satu metoda yang digunakan untuk menghasilkan ikatan M-H dalam kompleks hidrida. Secara skematik, reaksi di atas dituliskan sebagai



namun dipercaya bahwa harus ada kompleks senyawa antara yang mengandung dihidrogen yang terkoordinasi. Contoh pertama kompleks jenis ini, [W(CO)₃(H₂)(PiPr₃)₂], yang dilaporkan oleh G. Kubas tahun 1984 (Gambar 6.18). Strukturnya dibuktikan dengan difraksi neutron, bahwa H₂

terkoordinasi sebagai ligan η^2 dengan ikatan dalam molekul H_2 nya tetap ada dengan jarak H-H adalah 84 pm.

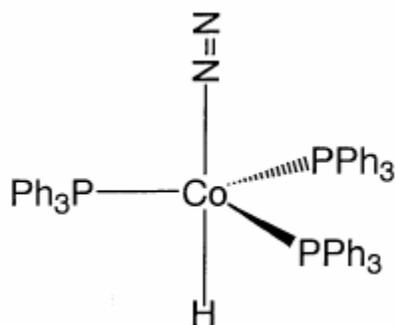


Gambar 6.18 Struktur $[W(CO)_3(H_2)(P^iPr_3)_2]$.

Sekali modus koordinasi baru ini ditentukan, kompleks dihidrogen lain satu demi satu dipreparasi dan lusinan senyawa kompleks dihidrogen kini dikenal. Kompleks dihidrogen menarik tidak hanya dari sudut teori ikatan tetapi juga sangat besar sumbangannya pada studi proses aktivasi molekul hidrogen.

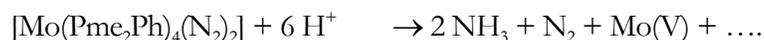
Kompleks dinitrogen

Karena N_2 isoelektronik dengan CO, kemungkinan kestabilan kompleks dinitrogen yang strukturnya analog dengan kompleks karbonil telah menjadi spekulasi beberapa tahun. Senyawa ini menarik banyak minat karena kemiripannya dengan interaksi dan aktivasi nitrogen dalam katalis besi yang digunakan dalam sintesis dan fiksasi nitrogen dalam enzim nitrogenase. Kompleks dinitrogen pertama, $[Ru(N_2)(NH_3)_5]X_2$, dipreparasi oleh A. D. Allen (1965) secara tidak sengaja dari reaksi senyawa kompleks rutenium dengan hidrazin. Kemudian, ditemukan dengan tidak sengaja pula bahwa gas nitrogen berkoordinasi dengan kobalt, dan $[CoH(N_2)(PPh_3)_3]$ dipreparasi tahun 1967 (Gambar 6.19). Banyak kompleks dinitrogen telah dipreparasi semenjak itu.



Gambar 6.19 Struktur $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$.

Dalam kebanyakan kompleks dinitrogen, N_2 dikoordinasikan dengan logam melalui satu atom nitrogen. Jadi, ikatan $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$ umum dijumpai dan ada beberapa kompleks yang kedua atom nitrogennya terikat pada logam dengan modus koordinasi η^2 . Tahun 1975, kompleks dengan dinitrogen terkoordinasi pada molibdenum ditemukan dapat diprotonasi dengan asam mineral membentuk amonia, seperti dalam reaksi berikut. Elektron yang diperlukan untuk reduksi diberikan oleh molibdenum dalam bilangan oksidasi rendah sebagaimana ditunjukkan dalam reaksi ini.



Walaupun berbagai usaha untuk mempreparasi amonia dan senyawa organik dari berbagai kompleks dinitrogen, sampai saat ini belum ditemukan sistem fiksasi nitrogen yang sama dengan sistem fiksasi biologis. Sintesis amonia merupakan proses industri yang telah lama dikenal dan parameternya telah dipelajari dengan ekstensif dan nampaknya kecil kemungkinan untuk peningkatannya. Namun, mengelusidasi mekanisme reaksi fiksasi nitrogen secara biologis pada suhu dan tekanan kamar tetap merupakan tantangan utama bioanorganik.

Kompleks dioksigen

Walaupun sudah lama dikenal bahwa kompleks basa Schiff kobalt mengabsorpsi oksigen, penemuan kompleks Vaska, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, yang mengkoordinasikan dioksigen secara reversibel membentuk $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)]$ sangat signifikan. Dalam kompleks ini, dua atom oksigen terikat pada iridium (melalui sisi), dan dioksigen mempunyai karakter peroksida (O_2^{2-}). Namun, banyak dikenal pula kompleks superoksida (O_2^-) yang hanya mempunyai satu atom

oksigen diikat pada atom logam. Ada juga kompleks dioksigen binuklir dengan O_2 menjembatani dua logam. Hubungan antara koordinasi dioksigen yang reversibel dengan kereaktifannya sangat penting dalam hubungannya dengan sifat dioksigen dalam sistem hidup (lihat bagian 8.2 (a)).

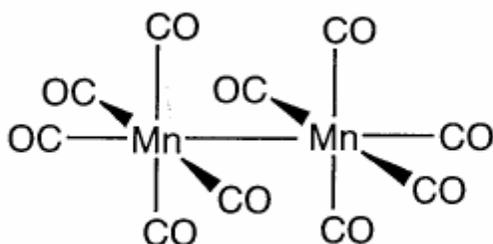
e Ikatan logam-logam

Konsep pembentukan ikatan koordinasi antara ligan dan logam yang diusulkan oleh A Werner merupakan dasar perkembangan kimia kompleks. Modus ikatan dan struktur senyawa kompleks yang dikenal telah menjadi petunjuk bagi sintesis senyawa-senyawa baru. Untuk kompleks dinuklir atau polinuklir yang mengandung dua atau lebih logam, cukup untuk memperhatikan hanya ikatan logam dan ligan.

Konsep ikatan langsung antar logam muncul akibat perlunya menjelaskan kimia struktural logam karbonil dinuklir yang memiliki bagian struktur dengan jumlah elektron ganjil. Dua satuan $Mn(CO)_5$ dalam $Mn_2(CO)_{10}$ dihubungkan dengan ikatan Mn-Mn (Gambar 6.20) tanpa bantuan ligan jembatan. Berdasarkan analisis struktural dengan sinar-X (1963), jarak Mn-Mn adalah 292 pm yang lebih panjang secara signifikan dibandingkan dua kali jari-jari atom Mn, 127 pm, ikatan langsung Mn-Mn tanpa ligan jembatan karbonil yang diusulkan.

Sifat diamagnetik senyawa ini mengindikasikan struktur dengan elektron genap (18 elektron) dengan cara menggunakan bersama elektron dari dua lingkungan Mn d^7 (17 elektron), masing-masing dengan lima ligan karbonil.

Mirip dengan itu dapat disimpulkan bahwa $Co_2(CO)_8$, dengan dua ligan jembatan karbonil, harus memiliki ikatan Co-Co agar sifat diamagnetiknya dapat dijelaskan.

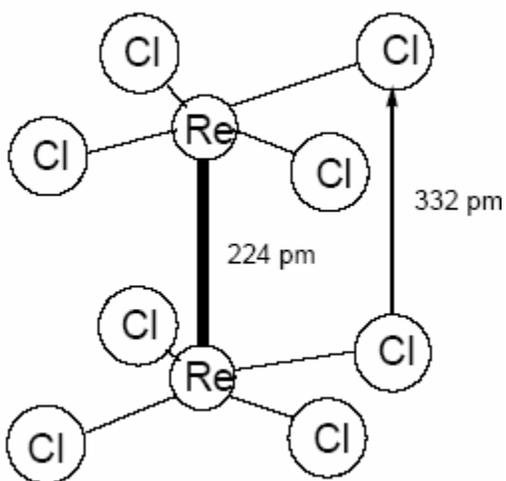


Gambar 6.20 Struktur $Mn_2(CO)_{10}$.

Konsep ikatan tunggal antar logam yang dikenalkan untuk senyawa karbonil logam dinuklir juga sangat bermanfaat untuk menjelaskan struktur senyawa karbonil kluster yang mengandung dua atau lebih logam. Ikatan logam-logam kini telah dianggap sebagai salah satu modus ikatan yang umum, bersama dengan ikatan logam-ligan, yang ada dalam senyawa koordinasi. Namun, sering tidak begitu jelas seberapa besar interaksi antar logam ada dalam kompleks polinuklir yang memiliki ligan jembatan. Sebagai kriteria, orde ikatan dapat dievaluasi dari jarak ikatan dalam logam standar (misalnya dalam logamnya). Namun, bahkan bila jarak antar logamnya telah dianalisis dengan sinar-X dan dihasilkan cukup pendek, hal ini tidak membuktikan bahwa ikatan logam-logam ada kecuali kondisi orbital yang menjelaskan ikatan ini juga dipenuhi.

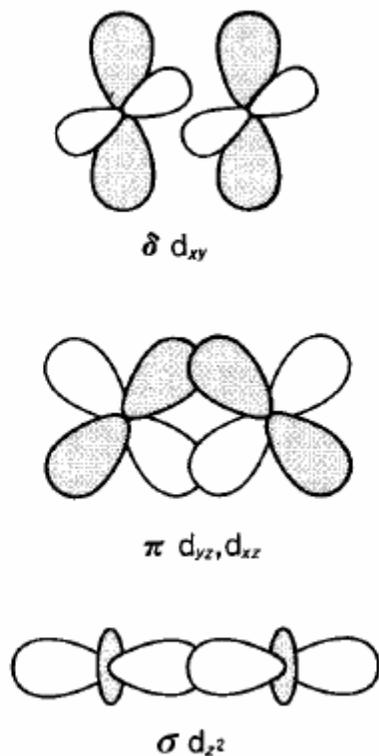
Ikatan rangkap logam-logam

Terdapat banyak senyawa dinuklir dengan atom logam diikat dengan orde ikatan 2 sampai 4. Ikatan M-M kuadripol (berorde 4) diusulkan pertama untuk $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, dan sampai saat ini ion ini senyawa ini masih merupakan contoh yang terbaik (Gambar 6.21). Jarak ikatan Re-Re dalam senyawa ini hanya 224 pm, yang luar biasa pendek dibandingkan jarak Re-Re sebesar 275 pm dalam logam renium. Fitur lain yang tidak umum dalam adalah satuan ReCl_4 mengadopsi konfigurasi **eklips** (atom khlor tumpang tindih sepanjang arah ikatan Re-Re) walaupun koordinasi **stagger** (dengan atom khlor tidak tumpang tindih sepanjang arah ikatan Re-Re) seharusnya lebih stabil karena jarak antar satuan ReCl_4 sangat pendek, dan berakibat pada jarak antar atom khlorin juga sangat pendek (nilai hasil eksperimen adalah 332 pm). Akibatnya, interaksi tolakan antar khlorin ini menjadi kuat.



Gambar 6.21 Struktur of $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$.

F. A. Cotton menjelaskan anomali ini dengan mengenalkan konsep ikatan δ tahun 1964. Bila kita ambil sumbu z sebagai arah ikatan Re-Re, dan ikatan σ dibentuk oleh orbital d_{z^2} , ikatan π terbentuk antara orbital d_{yz} dan d_{xz} dan ikatan δ antara orbital d_{xy} . Orbital $d_{x^2-y^2}$ terutama digunakan untuk ikatan Re-Cl. Ikatan delta terbentuk dengan tumpang tindih lemah orbital d_{xy} melalui samping, bila orbital-orbital ini terletak tegak lurus pada arah sumbu ikatan logam-logam dan menjadi eklips (Gambar 6.22). Oleh karena itu, walaupun di antara berbagai jenis ikatan ikatan δ termasuk ikatan yang lemah, ikatan ini cukup untuk mempertahankan ligan khlorin dalam posisi eklips.



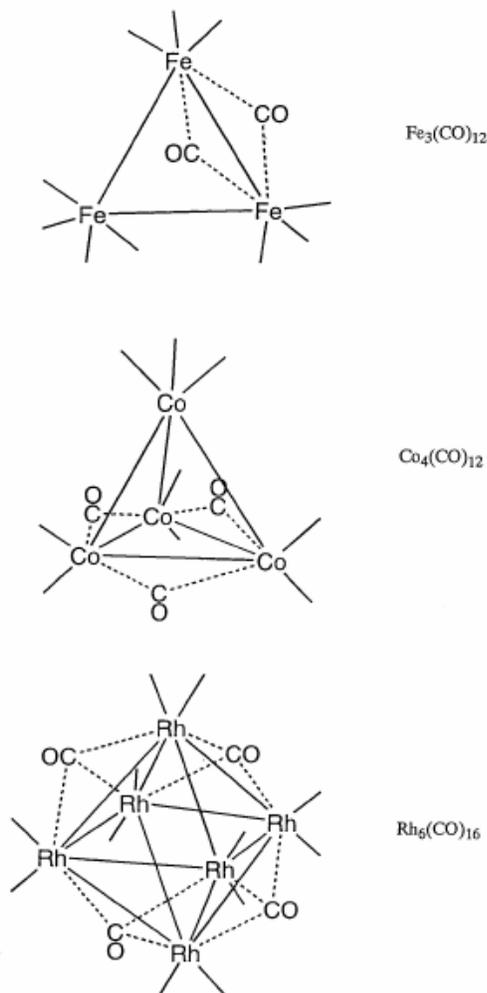
Gambar 6.22 Tumpang tindih orbital d dalam ikatan kuadrapol Re-Re.

Tingkat energi orbital molekul σ , π , dan δ menurun dengan urutan seperti ini dan perbedaan energi antara orbital delta ikatan dan anti ikatan kecil. Oleh karena itu, bahkan bila satu elektron diambil dari $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (dioksidasi), atau satu elektron ditambahkan (direduksi), jarak ikatan Re-Re hanya akan berubah kecil sekali.

Senyawa Mo(II) $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ yang isoelektronik dengan Re(III) mempunyai ikatan kuadrapol Mo-Mo. $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ dan $[\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6]$ adalah contoh senyawa dengan ikatan logam-logam rangkap tiga. Walaupun isu apakah ikatan logam-logam rangkap benar-benar ada masih sering diperdebatkan, konsep ini telah matang dan ratusan senyawa dengan ikatan logam-logam kini telah diketahui. Jarak ikatan logam-logam yang ditentukan dengan analisis sinar-X merupakan data yang paling bermanfaat ketika memutuskan apakah ikatan logam-logam rangkap, tetapi seperti kasus ikatan logam-logam tunggal, jarak ikatan saja tidak dapat menjadi penentu dan penting juga selalu menarik kesimpulan dari perhitungan orbital molekulnya.

Senyawa kluster logam

Analisis struktur senyawa kompleks polinuklir yang baru dipreparasi dan mengandung dua atau lebih logam, sampai tahun-tahun terakhir ini, sangat sukar. Namun, dengan kemajuan difraksi sinar-X pengetahuan kimia kita tentang kompleks polinuklir berkembang dengan cepat. Kompleks kluster logam adalah kompleks polinuklir yang terbangun dari tiga atau lebih atom logam transisi dengan ikatan antar logam terkoordinasi dengan ligan membentuk polihedral, misalnya segitiga, tetrahedral reguler, oktahedral reguler atau ikosahedral. Bahkan bila tidak ada ikatan kuat antar logam, asal ada interaksi ikatan, senyawa tersebut dapat diklasifikasikan dalam senyawa kluster.



Gambar 6.23 Contoh karbonil kluster logam (ligan karbonil terminal dihilangkan agar terlihat jelas).

Kompleks kluster logam dapat secara kasar diklasifikasikan atas golongan berdasarkan karakter umum ligan yang berikatan dengannya. Golongan-golongan itu adalah kluster logam berbilangan oksidasi rendah dengan ligan akseptor π seperti karbonil (CO), isonitril (RNC) atau fosfin (PR_3) dan dengan ligan donor π seperti oksigen (O), belerang (S), khlorin (Cl) atau alkoksida (OR). Banyak senyawa kluster belerang atau karbonil logam yang telah disintesis. Senyawa kluster karbonil didapatkan dengan memanaskan atau meradiasi senyawa karbonil mononuklir. Sifat kimia senyawa kluster seperti $Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$ atau $Rh_6(CO)_{16}$ telah dipelajari dengan detil (Gambar 6.23).

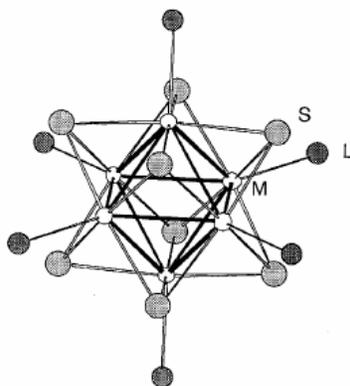
Karena $Os_3(CO)_{12}$ membentuk banyak jenis senyawa kluster dengan pirolisis, senyawa ini telah digunakan untuk mempelajari struktur kerangka senyawa osmium dan hubungannya dengan jumlah elektron kerangka. Ikatan M-M dengan memuakan dapat dijelaskan dengan ikatan 2 pusat 2 elektron dan aturan 18 elektron juga berlaku untuk setiap logam dalam kluster kecil misalnya segitiga atau tetrahedral reguler. Bila klusternya menjadi lebih besar, aturan Wade yang mendeskripsikan hubungan antara struktur boran dan jumlah elektron, atau aturan Lauher yang menggambarkan jumlah orbital ikatan logam-logam untuk berbagai struktur polihedral logam dari perhitungan orbital molekul, lebih berlaku. Hubungan antara jumlah elektron valensi kluster dan bentuk polihedral kluster seperti ditunjukkan dalam Tabel 6.8 telah banyak berkontribusi pada teori kimia kluster.

Tabel 6.8 Kerangka logam dan jumlah elektron valensi dalam senyawa karbonil kluster logam.

Kerangka logam	Jumlah elektron kluster	Contoh
segitigale	48	$Fe_3(CO)_{12}$
Tetrahedral	60	$Co_4(CO)_{12}$
Kupu-kupu	62	$[Fe_4(CO)_{12}]^{2-}$
Trigonal bipiramid	72	$Os_5(CO)_{16}$
Piramid bujur sangkar	74	$FeC(CO)_{15}$
Oktahedral	86	$Rh_6(CO)_{16}$
Prisma trigonal	90	$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$

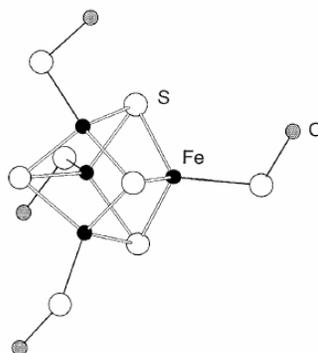
Anion monovalen seperti halogen, alkoksida, ion karboksilat, dan anion divalen seperti oksigen dan belerang menstabilkan kerangka kluster dengan membantu logam mencapai bilangan oksidasi yang cocok untuk pembentukan kluster dan menghubungkan fragmen logam dengan menjembatannya. Karena ligan netral seperti fosfin, karbonil, atau amin juga berkoordinasi dengan logam, berbagai kompleks kluster telah dipreparasi.

Kluster halida molibdenum, Mo_6X_{12} , tungsten, W_6X_{12} , niobium, Nb_6X_{14} , dan tantalum, Ta_6X_{14} , adalah senyawa kluster padat yang telah dikenal beberapa tahun. Kerangka logam oktahedral senyawa ini telah ditunjukkan dari data sinar-X lebih dari 50 tahun yang lalu. Kompleks kluster molekular dipreparasi pada tahun 1960-an dari kluster halida padat dengan mereaksikan dengan ligan seperti amin dan fosfin, dan senyawa kluster ini telah menimbulkan minat riset selama beberapa tahun. Senyawa kluster halida baru dengan struktur oktahedral telah dipreparasi kembali baru-baru ini dan telah dipelajari dengan perspektif baru. Kompleks kluster molekular $[\text{Mo}_6\text{S}_8\text{L}_6]$ (L adalah PEt_3 , py, dsb.), yang memiliki kerangka Mo_6 yang mirip dengan kerangka dalam senyawa fasa Chevrel superkonduktor $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_6$. Analog tungsten dan khromiumnya telah dipreparasi dan hubungan struktur dan sifat fisiknya telah menarik banyak minat (Fig. 6.24).



Gambar 6.24 Struktur $[\text{Mo}_6\text{S}_8\text{L}_6]$.

Seperti yang akan dideskripsikan dalam bab bioanorganik, kluster seperti FeS juga ada dalam nitrogenase, enzim fiksasi nitrogen, dan juga dalam pusat aktif feredoksin, dan memainkan peranan penting dalam aktivasi dinitrogen atau reaksi tranfer multi-elektron. Sejak R. H. Holm mensintesis kluster $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4$ (Gambar 6.25), pengetahuan kita tentang kimia kluster besi-belerang telah berkembang dengan dramatis.



Gambar 6.25 Struktur $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$.

Karena karbonil kluster logam dalam logamnya dalam bilangan oksidasi nol, senyawa ini diharapkan memainkan peran penting dalam katalisis spesifik. Walaupun banyak sintesis organik menggunakan senyawa kluster logam sebagai katalis telah dicoba dan beberapa reaksi menarik telah ditemukan, dalam banyak kasus klusternya terdekomposisi selama reaksi berlangsung dan akhirnya terbukti bukan katalis kluster. Walaupun ada hasil-hasil seperti itu, ada beberapa contoh reaksi yang melalui beberapa tahap reaksi elementer pada kluster logam. Jadi, sangat mungkin reaksi katalitik yang menggunakan koordinasi multi pusat dan kemampuan transfer multi elektron senyawa kluster akan dikembangkan di masa yang akan datang.

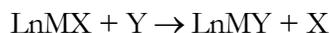
Kluster logam telah banyak membantu sebagai model permukaan logam, logam oksida atau logam sulfida dan kluster logam ini juga telah digunakan dalam studi kemisorpsi dan reaksi berurutan di atas permukaan padatan. Butiran logam yang sangat halus yang tetap mempertahankan kerangka kluster didepositkan dengan pirolisis senyawa kluster karbonil logam yang secara kimia terikat pada pembawa seperti silika dan alumina. Bila digunakan dalam katalisis padat, diharapkan analisis reaksi katalitik pada kerangka kluster logam akan dapat dilakukan.

6.4 Reaksi kompleks

Reaksi kompleks diklasifikasikan kedalam reaksi substitusi ligan, reaksi konversi ligan dan reaksi redoks logam. Reaksi substitusi dan redoks khususnya telah dipelajari dengan detail.

a Reaksi substitusi ligan

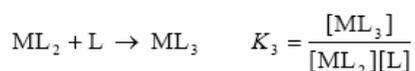
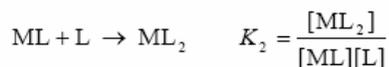
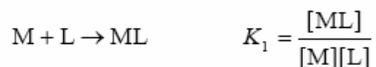
Reaksi substitusi ligan kompleks



sangat penting untuk preparasi berbagai turunan kompleks. Kondisi detil ligan dan kompleks yang memungkinkan reaksi ini telah dipelajari untuk memahami stereokimianya dan mencapai laju reaksi substitusi yang praktis. Seperti juga pada jenis reaksi yang lain, kita perlu memahami kesetimbangan dan laju reaksinya.

Konstanta pembentukan

Konstanta kesetimbangan reaksi substitusi ligan disebut dengan **konstanta kestabilan** atau pembentukan. Konsep dan metoda perhitungan konstanta pembentukan bertahap diusulkan oleh N. Bjerrum (1941). Konstanta kesetimbangan penggantian ion terhidrasi M dengan ligan lain L dalam larutan air adalah



.....

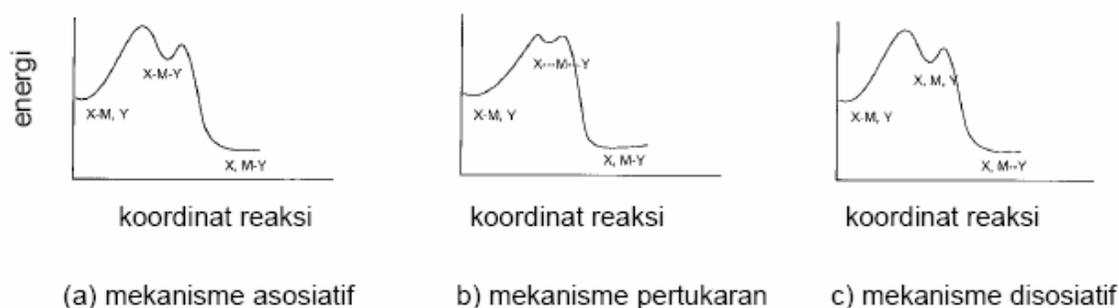


dan konstanta pembentukan overall β_n adalah:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 K_2 K_3 \cdots K_n$$

Kestabilan termodinamika produk substitusi menjadi lebih besar jika konstanta pembentukannya meningkat.

Di pihak lain, pemahaman efek ligan yang keluar, X, dan ligan yang masuk, Y, pada laju substitusi dan spesi senyawa antara yang dibentuk penting untuk mengelucidasi reaksi kompleks logam. Khususnya bermanfaat untuk merangkumkan struktur elektronik logamnya, stereokimia kompleksnya dan korelasi antara parameter yang mewakili sterik senyawa dan laju reaksi. Umumnya mekanisme reaksi dapat diklasifikasikan menjadi mekanisme asosiatif, pergantian dan disosiatif bergantung pada perbedaan senyawa antaranya (Gambar 6. 26).



Gambar 6.26 Kestabilan senyawa antare substitusi ligan.

Mekanisme asosiatif Bila laju substitusi ligan kompleks bergantung pada ligan, Y, yang berkoordinasi dengan logam pusat dan tidak sensitif pada ligan yang keluar, X, reaksinya mengikuti mekanisme asosiatif yang meningkatkan bilangan koordinasi. Reaksi substitusi semacam ini sering diamati pada kompleks Pt(II) planar tetra-koordinat, dan spesi senyawa antaranya adalah kompleks penta-koordinat bipiramidal segitiga. Reaksinya akan berorde satu pada baik kompleks tetra-koordinatnya maupun pada Y, dan secara keseluruhan orde kedua. Karena reaksi ini disertai dengan reduksi spesi molekular dalam tahap antara, pengukuran termodinamik reaksi mengindikasikan entropi aktivasi, ΔS_{\ddagger} , -nya bernilai negatif. Spesi senyawa antara dalam kasus mekanisme asosiatif heksa-koordinat adalah kompleks hepta-koordinat.

Mekanisme pertukaran Bila waktu hidup senyawa antara sangat pendek, reaksi berlangsung melalui mekanisme pertukaran, ketika koordinasi Y dan eliminasi X berlangsung bersamaan.

Mekanisme disosiatif reaksi substitusi yang sangat sensitif pada identitas ligan yang keluar, X, dan praktis tidak sensitif pada identitas ligan yang masuk, mengikuti mekanisme disosiatif dengan

penurunan bilangan koordinasi di spesi senyawa antaranya. Mekanisme ini sering dijumpai dalam kompleks heksa-koordinat, dan senyawa antaranya adalah kompleks penta-koordinat yang terbentuk dengan eliminasi X. Karena eliminasi diikuti dengan peningkatan spesi molekular dalam tahap senyawa antaranya, aktivasi entropinya, ΔS , bernilai positif.

Latihan 6.6 Urutan laju substitusi ligan kompleks Pt(II) adalah $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{PR}_3 < \text{CN}^-$ untuk ligan yang masuk. Mekanisme substitusi mana, asosiatif atau disosiatif, yang diikuti?

[Jawab] Karena bergantung pada ligan yang masuk maka sangat boleh jadi mekanismenya asosiatif.

Efek trans Dalam kompleks tetra-koordinat bujur sangkar khususnya Pt(II), ligan yang berorientasi trans pada ligan yang keluar X menentukan laju substitusi. Hal ini disebut dengan efek trans. Laju substitusi meningkat dengan peningkatan kemampuan akseptor π atau donor σ ligan trans dalam urutan $\text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{NCS}^- < \text{PR}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$. Efek yang analog mungkin juga diperlihatkan di kompleks heksa-koordinat oktahedral, walaupun efeknya biasanya relatif kecil.

Laju pertukaran H_2O dalam ion terhidrasi. Klasifikasi laju pertukaran yang diusulkan oleh H. Taube (1952) adalah inert, pertengahan, dan labil. Laju pertukaran ion logam golongan utama dan transisi terhidrasi (ion yang terkoordinasi pada air) sangat berbeda bergantung pada identitas spesi logamnya. Karena laju pertukaran ligan air berhubungan erat dengan laju pertukaran ligan lain, sangat bermanfaat untuk perbandingan umum laju pertukaran kompleks ion logam yang berbeda. Untuk logam alkali dan alkali tanah, laju pertukaran sangat tinggi (10^5 - 10^9 s^{-1}), dan kompleks logam ini diklasifikasikan labil. Karena mekanisme disosiatif biasanya dijumpai dalam kasus ini, ion dengan derajat ion yang kecil dan ukuran yang lebih besar menarik ligan air lebih lemah dan laju pertukarannya menjadi lebih besar. Dalam ion logam golongan 12 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , logam golongan 13 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , dan ion logam golongan 3 Sc^{3+} , Y^{3+} , pertukaran ligan yang cepat terjadi dengan mekanisme disosiatif.

Di pihak lain, laju pertukaran ion M(II) dari logam transisi blok d nilainya sedang (10 - 10^4 s^{-1}) dan laju pertukaran ion M(III) lebih rendah lagi. Laju pertukaran ion $d^1 \text{Cr}^{3+}$ dan $d^7 \text{Co}^{3+}$ sangat rendah (10^{-1} - 10^{-9} s^{-1}) dan kompleksnya dikatakan inert. Telah banyak studi reaksi pertukaran ligan yang dilakukan. Laju pertukarannya bertambah lambat dengan semakin besarnya energi penstabilan

medan ligan. Oleh karena itu, laju pertukaran ligan kompleks logam transisi $4d$ dan $5d$ biasanya lambat.

Percobaan tabung reaksi

Reaksi biologis atau kimia yang mudah dilakukan di tabung reaksi sering disebut dengan percobaan tabung reaksi. Larutan dicampurkan dalam tabung reaksi pada suhu dan tekanan kamar dan diaduk untuk diamati perubahan warnanya, pembentukan endapannya, dan hasil rekasinya diterka-terka. Guru besar di universitas kadang-kadang melakukan percobaan seperti ini. Walaupun mudah, percobaan sederhana seperti ini hanya menunjukkan efek absorpsi sinar tampak dan pembentukan endapan. Namun, karena penemuan hebat dapat diperoleh dari percobaan seperti ini, percobaan mudah ini jangan disepelekan.

H. Taube menuliskan bahwa ia menemukan isyarat mekanisme transfer elektron koordinasi dalam (*inner-sphere electron transfer mechanism*) dalam percobaan tabung reaksi. Ia mencampurkan $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ dan I_2 dalam tabung reaksi untuk mengklarifikasi oksidasi $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ dan mengamati bahwa perubahan warna $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ melalui warna hijau. Warna hijau disebabkan oleh $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrI}]^{2+}$ yang tidak stabil dan berubah menjadi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{I}^-$. Ia mengasumsikan bahwa hal ini disebabkan oleh pembentukan ikatan Cr-I sebelum Cr(II) dioksidasi oleh I_2 . Selanjutnya, ia melakukan percobaan tabung reaksi lain menggunakan $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCl}]^{2+}$ sebagai oksidator dan menemukan bahwa $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ diubah menjadi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ melalui $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrCl}]^{2+}$ yang berwarna hijau. Reaksi ini didapatkan mengikuti mekanisme transfer elektron koordinasi dalam dengan pembentukan jembatan Co-Cl-Cr antara Co^{3+} dan Cr^{2+} dan menyebabkan Taube menerima hadiah Nobel beberapa tahun kemudian.

b Reaksi redoks

Bilangan oksidasi logam dalam senyawa logam transisi dapat bervariasi dari rendah ke tinggi. Bilangan oksidasi ini dapat berubah dengan reaksi redoks. Akibat hal ini, jarak ikatan dan sudut ikatan antara logam dan unsur yang terkoordinasi, atau antar logam, berubah dan pada saat tertentu keseluruhan struktur kompleks dapat terdistorsi secara dramatik atau bahkan senyawanya dapat terdekomposisi.

Reaksi senyawa logam transisi dengan berbagai bahan oksidator atau reduktor juga sangat penting dari sudut pandang sintesis. Khususnya, reaksi reduksi digunakan dalam preparasi senyawa organologam, misalnya senyawa kluster atau karbonil logam.

Sementara itu, studi transfer elektron antar kompleks, khususnya reaksi redoks senyawa kompleks logam transisi telah berkembang. Taube mendapat hadiah Nobel (1983) untuk studi reaksi transfer elektron dalam kompleks logam transisi dan mengklasifikasikan reaksi ini dalam dua mekanisme. Mekanisme transfer elektron dengan ligan jembatan digunakan bersama antara dua logam disebut dengan **mekanisme koordinasi dalam**, dan mekanisme reaksi yang melibatkan transfer langsung antar logam tanpa ligan jembatan disebut **mekanisme koordinasi luar**.

Mekanisme koordinasi dalam bila $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ direduksi dengan $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, suatu kompleks senyawa antara, $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{Cl}-\text{Cr}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$, terbentuk dengan atom klor membentuk jembatan antara kobal dan khromium. Sebagai akibat transfer elektron antara khromium ke kobal melalui klor, terbentuk $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$, dengan kobal direduksi dari trivalen menjadi divalen, dan $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, dengan khromium dioksidasi dari divalen menjadi trivalen. Reaksi seperti ini adalah jenis reaksi redoks melalui mekanisme koordinasi dalam. Anion selain halogen yang cocok untuk pembentukan jembatan semacam ini adalah SCN^- , N^{3-} , CN^- , dsb.

Mekanisme koordinasi luar. Bila $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ (phen adalah ortofenantrolin) direduksi dengan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, tidak ada jembatan ligan antar logam dan elektron berpindah dari HOMO Fe(II) ke LUMO Fe(III) dalam waktu yang sangat singkat dan kontak langsung antar dua kompleks. Akibat transfer elektron ini, terbentuk $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ dan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Reaksi seperti ini adalah reaksi redoks melalui mekanisme koordinasi luar, dan karakteristik sistem kompleks yang memiliki laju substitusi ligan yang sangat lambat dibandingkan dengan laju transfer elektron, khususnya dalam sistem yang memiliki ligan yang sama tetapi bilangan oksidasi yang berbeda, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ dan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ yang memiliki laju transfer elektron yang besar. R. A. Marcus mendapatkan hadiah Nobel (1992) untuk studi mekanisme transfer elektron koordinasi luar ini.

Soal

- 6.1 Dalam lubang jenis mana, oktahedral atau tetrahedral, ion Fe^{2+} cenderung masuk dalam oksida Fe_3O_4 yang mengandung baik ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} ?
- 6.2 Deskripsikan cara preparasi *trans*- $[\text{PtCl}(\text{Et})(\text{Pet}_3)_2]$
- 6.3 Usulkan kompleks logam mononuklir dan dinuklir yang mengandung ligan siklopentadienil dan karbonil dan memenuhi aturan 18 elektron.

6.4 Usulkan cara sintesis selektif *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] dan *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] menggunakan efek trans.

6.5 Bagaimana dapat dibuktikan bahwa reduksi [CoCl(NH₃)₅]²⁺ oleh [Cr(OH₂)₆]²⁺ berlangsung melalui mekanisme transfer elektron koordinasi dalam.

7 Lantanoid dan aktinoid

Lantanoid dan aktinoid adalah unsur-unsur transisi blok f , sifat-sifatnya berbeda secara signifikan dengan unsur-unsur transisi blok d . Unsur-unsur ini ditempatkan terpisah dalam tabel periodik untuk menunjukkan bahwa keperiodikan struktur elektroniknya berbeda dengan umumnya unsur lain. Walaupun lantanoid disebut unsur tanah jarang, kelimpahannya di kerak bumi tidak sedikit dan kimia penggunaan sifat-sifat lantanoid yang unik sangat mungkin akan berkembang cepat dalam waktu yang tidak terlalu lama. Aktinoid sangat erat dengan kimia dan energi nuklir. Karena jumlah unsur superberat “yang disintesis” dalam akselerator sangat kecil, unsur-unsur ini sangat tidak signifikan dalam pandangan kimia terapan.

7.1 Lantanoid

Lima belas unsur yang ditunjukkan dalam Tabel 7.1 dari lantanum, La ($4f^0$), sampai lutetium, Lu ($4f^{14}$), merupakan lantanoid. Ln biasanya digunakan sebagai simbol umum unsur-unsur lantanoid. Walaupun lantanoid, bersama dengan skandium, Sc, dan ytrium, Y, sering disebut unsur-unsur tanah jarang, unsur-unsur ini relatif melimpah di kerak bumi. Kecuali prometium, Pm, yang membentuk isotop stabil, bahkan yang paling kecil kelimpahannya tulium, Tm, dan lutetium, Lu, kelimpahannya sama dengan kelimpahan iodin. Karena lantanoid memiliki sifat yang sangat mirip dan sukar dipisahkan satu sama lain, di waktu yang lalu unsur-unsur ini belum banyak dimanfaatkan dalam riset dasar dan terapan, jadi nama tanah jarang berasal dari fakta ini. Karena adanya metoda ekstraksi pelarut cair-cair dengan menggunakan tributilfosfin oksida sejak tahun 1960-an, unsur-unsur lantanoid menjadi mudah didapat dan mulai banyak dimanfaatkan tidak hanya untuk riset dasar tetapi juga dalam material seperti dalam paduan logam, katalis, laser, tabung sinar katoda, dsb

Latihan 7.1 Apa perbedaan antara lantanoid dan lantanida?

[jawab] Lima belas unsur La-Lu adalah lantanoid dan empat belas unsur Ce-Lu tanpa La adalah lantanida (berarti mirip dengan lantanum). Sering kali nama ini dipertukarkan dan 15 unsur termasuk La disebut juga lantanida.

Tabel 7.1 Sifat-sifat lantanoid

Z	Nama	simbol	konfigurasi elektron	jari-jari ion (pm)
57	Lantanum	La	$5d^1 6s^2$	116
58	Cerium	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	114
59	Praseodimium	Pr	$4f^3 6s^2$	113
60	Neodimium	Nd	$4f^4 6s^2$	111
61	Prometium	Pm	$4f^5 6s^2$	109
62	Samarium	Sm	$4f^6 6s^2$	108
63	Europium	Eu	$4f^7 6s^2$	107
64	Gadolinium	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	105
65	Terbium	Tb	$4f^9 6s^2$	104
66	Disprosium	Dy	$4f^{10} 6s^2$	103
67	Holmium	Ho	$4f^{11} 6s^2$	102
68	Erbium	Er	$4f^{12} 6s^2$	100
69	Tulium	Tm	$4f^{13} 6s^2$	99
70	Ytterbium	Yb	$4f^{14} 6s^2$	99
71	Lutetium	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	98

Karena entalpi ionisasi tiga tahap unsur lantanoid cukup rendah, unsur-unsur ini membentuk kation trivalen. Sebagian besar senyawa lantanoid kecuali senyawa $Ce^{4+}(4f^0)$, $Eu^{2+}(4f^7)$ dan $Yb^{2+}(4f^{14})$ biasanya lantanoidnya berupa ion Ln^{3+} . Ln^{3+} adalah asam keras, dan karena elektron f terpendam jauh dan tidak digunakan dalam ikatan, elektron-elektron f ini hampir tidak dipengaruhi ligan. Ada kecenderungan jari-jari atom dan ion lantanoid menurun dengan kenaikan nomor atom, dan fenomena ini disebut **kontraksi lantanida**. Kontraksi ini disebabkan kecilnya efek perisai elektron $4f$, yang menyebabkan inti atom menarik elektron dengan kuat dengan meningkatnya nomor atom.

Kompleks logam lantanoid biasanya berkoordinasi antara 6-12 dan khususnya banyak yang berkoordinasi 8 dan 9. Senyawa organologam dengan ligan siklopentadienil jenis Cp_3Ln atau Cl_2LnX juga dikenal, semua senyawa ini sangat reaktif pada oksigen atau air.

7.2 Aktinoid

Lima belas unsur dari aktinium, Ac, sampai lawrensium, Lr, disebut dengan aktinoid (Tabel 7.2). Simbol umum untuk unsur-unsur ini adalah An. Semua unsur aktinoid bersifat radioaktif dan sangat beracun. Di alam aktinoid yang ada dalam jumlah yang cukup adalah torium, Th, protaktinium, Pa dan uranium, U. Unsur-unsur tadi diisolasi dari bijihnya dan digunakan dalam berbagai aplikasi. Logam plutonium, Pu, diproduksi dalam jumlah besar dan efisiensi

ekonomisnya dan keamanan penggunaannya sebagai bahan bakar reaktor nuklir dan reaktor pembiak saat ini sedang banyak dipelajari. Untuk unsur yang lebih berat dari amerisium, Am, karena jumlah yang dapat diisolasi sangat kecil dan waktu paruhnya sangat pendek, studi sifat-sifat kimia unsur-unsur ini sangat terbatas.

Tabel 7.2 Sifat-sifat aktinoid

Z atom	Nama	Simbol	konf. elektron	M ³⁺ (pm)	isotop utama
89	Aktinium	Ac	6d ¹ 7s ²	126	²²⁷ Ac
90	Torium	Th	6d ² 7s ²		²³² Th
91	Protaktinium	Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	118	²³¹ Pa
92	Uranium	U	5f ³ 6d ¹ 7s ²	117	²³⁵ U, ²³⁸ U
93	Neptunium	Np	5f ⁵ 7s ²	115	²³⁷ Np
94	Plutonium	Pu	5f ⁶ 7s ²	114	²³⁸ Pu, ²³⁹ Pu
95	Amerisium	Am	5f ⁷ 7s ²	112	²⁴¹ Am, ²⁴³ Am
96	Curium	Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	111	²⁴² Cm, ²⁴⁴ Cm
97	Berkelium	Bk	5f ⁹ 7s ²	110	²⁴⁹ Bk
98	Californium	Cf	5f ¹⁰ 7s ²	109	²⁵² Cf
99	Einsteinium	Es	5f ¹¹ 7s ²		
100	Fermium	Fm	5f ¹² 7s ²		
101	Mendelevium	Md	5f ¹³ 7s ²		
102	Nobelium	No	5f ¹⁴ 7s ²		
103	Lawrencium	Lr	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²		

Proses disintegrasi unsur radioaktif menjadi isotop stabilnya adalah sangat penting dalam kimia nuklir. Bila jumlah radionuklida yang ada pada suatu waktu tertentu N, jumlah yang terdisintegrasi pada saat tertentu akan sebanding dengan N. Oleh karena itu, keradioaktifannya

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

λ adalah konstanta disintegrasi. Integrasi persamaan ini akan menghasilkan:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

dengan N_0 adalah jumlah atom pada saat $t=0$ dan waktu yang diperlukan agar keradioaktifannya menjadi separuh keradioaktifan awal disebut waktu paruh (T).

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

Latihan 7.2 Bagaimana suatu nuklida berubah dengan disintegrasi α dan disintegrasi β

[Jawab] Karena partikel α tidak lain adalah inti isotop ${}^4\text{He}$, disintegrasi α akan menghasilkan inti dengan nomor atom menjadi $(Z-2)$ dan nomor massa $(A-4)$. Dalam disintegrasi β , sebuah elektron akan dipancarkan dan nuklida hasilnya adalah bernomor massa tetap tetapi nomor atomnya bertambah satu $(Z+1)$.

Isolasi tulium

Tulium adalah unsur tanah jarang paling kecil kelimpahannya selain dan tulium sangat sukar diisolasi. P. T. Cleve menemukan unsur ini di tahun 1879, tetapi baru tahun 1911 isolasi unsur ini bisa dilakukan dengan memuaskannya.

C. James dari United States mencoba berbagai mineral dan menemukan tiga mineral, yterspar, euzenit dan kolumbit yang dihasilkan dari kepulauan di Norwegia utara, merupakan sumber yang paling baik. Untuk mendapatkan tulium logam murni, kromat dari logam tanah jarang campuran yang didapatkan dari penambahan bijih tersebut dengan natrium hidroksida, asam klorida, asam oksalat dan barium kromat dikristalkan secara berulang dari air dan air-alkohol. Di tahun-tahun itu, identifikasi unsur dengan spektroskopi belum dapat dilakukan, dan rekristalisasi diulang sampai 15 000 kali selama beberapa bulan, membuktikan bahwa tidak mungkin untuk mendapatkan logam murninya. Kimiawan sampai sekarang harus melakukan operasi-operasi yang monoton seperti itu. Namun kesabaran sampai rekristalisasi 15 000 nampaknya kini sukar ditemui. Tanpa ada kesabaran seperti itu, perkembangan kimia tanah jarang tidak sampai tahap seperti saat ini.

Walaupun aktinoid mirip dengan lantanoid dalam pengisian elektron $5f$ -nya, sifat kimianya tidak seragam dan masing-masing mempunyai sifat yang unik. Promosi elektron dari $5f-6d$ memerlukan energi yang besar dan contoh senyawa dengan ligan asam π telah dikenal dan orbital $5f$, $6d$, $7s$ dan $7p$ berpartisipasi dalam ikatan. Senyawa trivalen aktinoid umum dijumpai tetapi bilangan oksidasi selain tiga bukan tidak umum. Khususnya torium, protaktinium, uranium and neptunium yang cenderung berbilangan oksidasi +4 atau bilangan oksidasi yang lebih tinggi. Karena keradioaktifannya rendah, torium dan uranium yang ditemukan sebagai mineral dapat ditangani dengan legal di laboratorium biasa. Senyawa seperti ThO_2 , ThCl_4 , UO_2 , UCl_3 , UCl_4 , UCl_6 , UF_6 , dsb bermanfaat untuk berbagai kegunaan. Khususnya UF_6 , yang mudah menyublim dan

merupakan gas yang cocok untuk difusi gas dan melalui proses sentrifugasi gas dalam preparasi ^{235}U . Torium adalah unsur yang oksofilik mirip dengan lantanoid.

Soal

- 7.1 Apakah alasan relatif mudahnya pemisahan cerium dan eropium di antara lantanoid yang biasanya sukar dipisahkan?
- 7.2 Hitung keradioaktifan setelah 10 kali waktu paruh untuk suatu isotop radioaktif tertentu.

8 Reaksi dan Sifat-sifat Fisik

Bidang-bidang yang penting dalam kimia anorganik kini antara lain: sintesis organik yang menggunakan senyawa kompleks dan organologam, katalis homogen, bioanorganik untuk mengelusidasi reaksi biologis yang melibatkan logam, dan mempelajari sifat padatan seperti katalisis padatan, hantaran, kemagnetan, sifat optis. Kimia anorganik dasar, walaupun awalnya kurang berkembang dibandingkan dengan kimia organik, kini menikmati perkembangan yang cepat dan meliputi semua unsur. Konstruksi teori ikatan, struktur dan reaksi yang meliputi molekul dan padatan adalah tantangan di waktu-waktu yang akan datang.

8.1 Reaksi katalisis

Katalis menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi, melalui peningkatan konstanta laju. Oleh karena itu, katalis sangat penting dalam industri kimia, penanganan gas buang dan reaksi kimia lain. Walaupun esensi katalis secara kimia agak kabur, aspek praktis katalis telah berkembang berdasarkan akumulasi pengetahuan empiris. Pengetahuan kita tentang mekanisme katalisis homogen berkembang seiring dengan perkembangan kimia anorganik, demikian juga pemahaman tentang katalisis padatan.

a Katalis homogen

Kimia katalis yang larut dalam pelarut telah berkembang dengan sangat pesat sejak penemuan **katalis Wilkinson** (1965), $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Kompleks ini berwarna ungu kemerahan yang terbentuk dengan pemanasan $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan PPh_3 dengan refluks dalam etanol. Bila dilarutkan dalam pelarut organik, kompleks ini merupakan katalis yang sangat baik untuk hidrogenasi hidrokarbon tak jenuh membentuk hidrokarbon jenuh pada suhu dan tekanan kamar, dan dapat juga mengkatalisis reaksi hidroformilasi olefin dengan H_2 dan CO membentuk aldehida.

Di masa lalu, mekanisme reaksi katalitik biasanya tidak jelas. Sebelum katalis Wilkinson, proses Reppe, yang mengoligomerisasi asetilen atau katalis Ziegler Natta yang mempolimerisasi olefin dan diena, telah ditemukan dan studi detail tentang katalisis homogen telah dilakukan dari sudut pandang kimia koordinasi. Selanjutnya, reaksi katalitik kini dinyatakan sebagai siklus yang terdiri atas kombinasi beberapa tahap elementer yang terjadi pada kompleks katalis.

Koordinasi dan disosiasi Harus ada proses saat reaktan seperti olefin diaktivasi dan bereaksi dengan reaktan lain setelah dikoordinasikan pada logam pusat kompleks, dan ikatan ini terdisosiasi membentuk produk.

Adisi oksidatif. Adisi oksidatif adalah satu di antara beberapa reaksi elementer kunci dalam kompleks logam. Reaksi ini adalah reaksi senyawa seperti logam alkil halida, RX, asam, HX atau dihidrogen, H₂ pada logam dalam suatu kompleks yang kemudian terdisosiasi menjadi R dan X, H dan X, H dan H, yang diikat pada logam sebagai dua fragmen anion. Bila ligan lain pada kompleks awal tidak keluar, bilangan koordinasinya meningkat sebanyak 2. Karena ligan alkil, halogen, dan hidrida lebih elektronegatif pada logam pusat, ligan-ligan ini dianggap secara formal sebagai ligan anion setelah koordinasi. Oleh karena itu, bilangan oksidasi liganinya meningkat setelah reaksi adisi ini. Karena reaksi adisi disertai dengan oksidasi logamnya, reaksi ini disebut dengan reaksi adisi oksidatif.

Misalnya, reaksi adisi alkilhalida pada kompleks iridium(I) tetra-koordinat [IrCl(CO)(PPh₃)₂],



Iridium menjadi heksa-koordinat dan mengalami oksidasi dua elektron dari +1 menjadi +3. Karena molekul RI netral ditambahkan, tidak ada perubahan muatan dalam kompleks, dan bila alkil dan iodin adalah anion, bilangan oksidasi logamnya harus meningkat sebanyak 2 satuan. Perubahan yang sama juga terjadi bila dua ligan hidrida dibentuk sebagai akibat penambahan dihidrogen.

Reaksi kebalikannya disebut **eliminasi reduktif**. Baik aksi oksidasi dan reduksi sangat penting sebagai tahap elementer dalam mekanisme katalisis homogen yang melibatkan hidrokarbon dan dihidrogen.

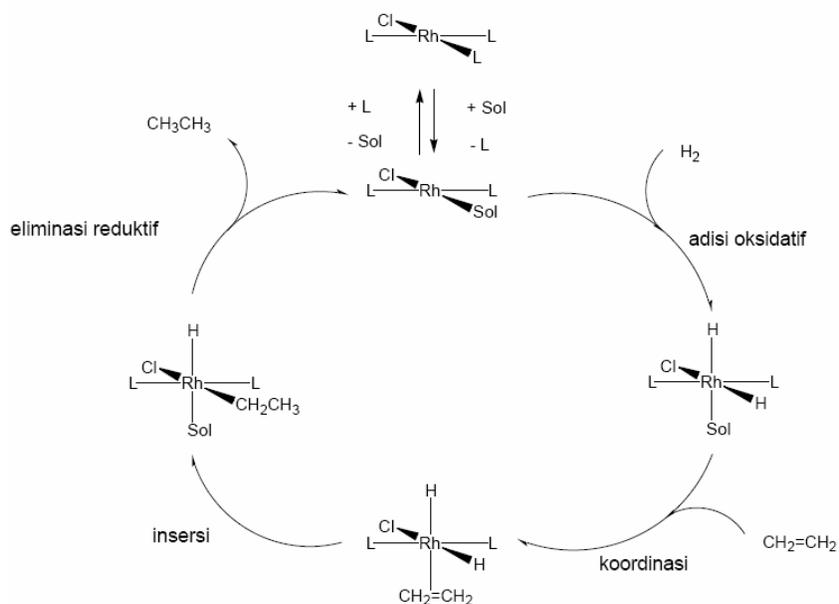
Latihan 8.1. Bagaimana bilangan oksidasi rodium berubah dengan eliminasi reduktif dihidrogen dari [RhCl(H)₂(PPh₃)₂(Sol)]?

[Jawab] Berubah dari Rh(III) ke Rh(I).

Reaksi sisipan Dalam reaksi suatu ligan alkil atau hidrida untuk menggeser karbonil atau olefin yang berada bersama logam pusat, dalam kompleks yang dihasilkan nampak seolah karbonil atau olefin disisipkan di antara ikatan M-R atau M-H. Reaksi seperti ini disebut **reaksi sisipan**.

Reaksi ligan terkoordinasi Reaksi ini adalah proses saat reaktan yang terkoordinasi bereaksi membentuk produk. Dengan terkoordinasi pada logam, reaktan mempunyai konformasi yang secara geometri dan elektronik cocok. Inilah yang menjadi dasar desain katalis untuk mengontrol kondisi.

Karena reaksi digunakan berulang sementara kompleks yang digunakan sebagai katalis tetap tidak berubah sehingga terbentuk siklus reaksi, rasio reaktan/kompleks sangat kecil, cocok dengan definisi. Sillus katalitik dalam hidrogenasi etilena diberikan di Gambar 8.1.



Gambar 8.1 Siklus katalitik hidrogenasi etilena dengan katalis Wilkinson. L adalah ligan dan Sol adalah molekul pelarut (*solvent*).

Bila ligan trifenilfosfin $\text{P}(\text{Ph})_3$ dalam katalis Wilkinson diganti dengan fosfin yang optis aktif, akan terjadi hidrogenasi asimetrik. Katalisis asimetrik ekuivalen dengan reaksi enzim yang telah dikembangkan dengan desain ligan asimetrik yang sangat unik. Khususnya, induksi asimetrik binaftilfosfin (BINAP) telah menarik banyak minat.

b Katalis padat

Katalis padat disebut juga **katalis heterogen**, dan mempromosikan reaksi dengan reaktan bewujud gas atau cair dalam kontak dengan material padat. Karena adsorpsi reaktan pada permukaan katalis merupakan tahap awal, luas permukaan yang besar diperlukan agar efisiensi katalis yang baik diperoleh. Sistem polifasa, yang mengandung katalis aktif pada material seperti zeolit dengan pori yang kecil berukuran molekular, dan gama alumina dan silika gel dengan luas permukaan besar sering digunakan.

Dulunya, katalisis padatan dijelaskan sebagai akibat aktivasi reaktan secara misterius oleh permukaan asam atau basa, dan dengan koordinasi pada permukaan logam. Kini dimungkinkan untuk mengamati interaksi-interaksi ini dengan menggunakan berbagai teknik spektroskopi (IR < EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*), sinar tampak), mikroskop elektron, atau STM (*scanning tunneling microscopy*).

Karena mekanisme katalisis homogen telah diklarifikasi dengan cukup maju, reaksi di permukaan padatan dapat juga dianalisis dengan menggunakan konsep seperti “kompleks permukaan” atau “senyawa organologam permukaan”. Namun, tidak seperti katalisis homogen, yang hanya melibatkan satu atau dua pusat logam, dalam katalisis padatan pusat logam yang terlibat sangat banyak. Karena kehomogenan dan kedapatulangan permukaan sangat sukar dipertahankan, sebagian besar mekanisme reaksi tidak begitu jelas bahkan untuk reaksi sederhana seperti sintesis amonia.

Selama produksi langsung amonia dari nitrogen dan hidrogen, reaksi berlangsung dengan menggunakan katalis besi yang mengandung logam alkali atau alkali tanah sebagai aktivator pada suhu tinggi (sekitar 450 °C) dan tekanan tinggi (sekitar 270 atm). Sebelum ditemukan katalis yang sangat tenar ini oleh F. Haber (1909), semua senyawa nitrogen berasal dari alam. Penemuan ini mempunyai dampak yang sangat tak hingga besarnya pada industri kimia, karena amonia adalah bahan yang tak dapat digantikan dalam produksi pupuk, serbuk mesiu, dan bahan anorganik lain yang mengandung nitrogen. Untuk menghargai ini tahun 1918 F. Haber dianugerahi hadiah Nobel. Sejumlah besar riset sampai saat ini telah dilakukan untuk mengeluisasi mekanisme reaksi sintesis amonia, maka reaksi nitrogen dan hidrogen di atas permukaan katalis besi merupakan model yang baik untuk katalisis padatan.

8.2 Bioanorganik

Banyak reaksi biologis yang diketahui melibatkan ion logam. Terdapat juga berbagai logam yang dikenal sebagai unsur-unsur esensial, walaupun perannya dalam organisme hidup masih belum jelas. Bioanorganik, yakni studi fungsi logam dalam sistem biologis dengan menggunakan pengetahuan dan metoda kimia anorganik telah berkembang dengan pesat akhir-akhir ini.

Berikut adalah daftar zat boaktif khas yang mengandung logam:

- pembawa elektron. Fe: sitokrom, protein besi-belerang. Cu: protein tembaga biru.
- senyawa penyimpan logam. Fe: feritin, transferin. Zn: metalotionin.
- bahan pentransport oksigen. Fe: hemoglobin, mioglobin. Cu: hemosianin.
- fotosintesis. Mg: khlorofil
- hidrolase. Zn: karboksilpeptidase, Mg: aminopeptidase.
- oksidoreduktase. Fe: oksigenase, hidrogenase. Fe, Mo: nitrogenase.
- isomerase. Fe: akonitase. Co: koenzim vitamin B12.

Dasar reaksi metaloenzim adalah:

- aktivasi koordinatif (pembentukan koordinasi, penyumbangan elektron, efek sterik)
- redoks (oksidasi logam),
- komunikasi informasi

dan dalam banyak kasus, lingkungan reaksi diatur dengan biopolimer misalnya protein, dan reaksi selektif dilakukan. Contoh aksi logam selain metaloenzim meliputi:

- Mg: transfer energi MgATP
- Na/K: pompa ion
- Ca: transfer fungsi hormon, kontraksi otot, transfer syaraf, koagulasi darah.

a Oksidasi

Reaksi oksidasi dalam sistem hidup sangat penting, dan banyak studi sistem ini telah dilakukan. Khususnya, mekanisme transport gas oksigen oleh hemoglobin dan oksidasi mono-oksigen oleh senyawa besi-porfirin yang disebut P-450 telah dipelajari dengan detail. Transport gas oksigen, yang telah dipelajari beberapa tahun dideskripsikan di bawah ini. Besi dalam hemoglobin porfirin dan mioglobin dan senyawa tembaga hemosianin terlibat dalam transport gas oksigen dalam sel organisme hidup. Dasar fungsi transport ini adalah ikatan dan disosiasi reversibel antara oksigen dengan ion besi atau tembaga. Agar dapat melakukan fungsi ini, logam harus dalam bilangan oksidasi dan lingkungan yang cocok untuk koordinasi oksigen yang reversibel. Senyawa hemoglobin porfirin besi didapatkan dalam darah merah manusia dan beberapa hewan.

Hemoglobin memiliki struktur besi heme dan empat satuan porfirin yang berkombinasi dengan protein globin. Dioksigen yang ditransport dalam darah dikoordinasikan pada ion Fe(II) dalam satuan heme tersebut. Ion Fe (II) dalam keadaan penta-koordinat dengan empat atom nitrogen porfirin dan atom nitrogen histidin polipeptida, dan menjadi heksa-koordinat ketika dioksigen berkoordinasi dengan ion tersebut. Keadaan spin besi akan berubah dari spin tinggi ke rendah dengan berkoordinasinya oksigen. Fe(II) spin tinggi akan ada di atas bidang porfirin karena ion ini terlalu besar untuk dapat masuk ke dalam ruang yang tersedia. Ketika ion Fe(II) menjadi spin rendah dengan koordinasi oksigen, ukuran ini akan menurun dan kini dapat masuk dalam ruang cincin porfirin.

Pergerakan tingkat molekular ini telah menarik minat riset efek alosterik karena pergerakan ini akan mempengaruhi keseluruhan protein melalui histidin yang terkoordinasi dan menentukan ikatan tertentu dalam molekul dioksigen. Oksidasi ion Fe(II) dalam molekul heme dicegah oleh protein, dan bila besi heme diambil dari protein, ion Fe(II) akan dioksidasi menjadi Fe(III), dan dua cincin porfirin dijembatani oleh peroksida $\mu\text{-O}_2^{2-}$, yang akhirnya menjadi struktur $\mu\text{-O}_2$.

Bila heme dalam keadaan ini, heme akan kehilangan kemampuan berkoordinasi dengan molekul oksigen. Berdasarkan fenomena ini, porfirin sintetik yang dapat secara reversibel berkoordinasi dengan oksigen dengan menekan dimerisasi besi porfirin telah dikembangkan, dan dinamakan porfirin pagar piket, karena bentuk tiga dimensinya.

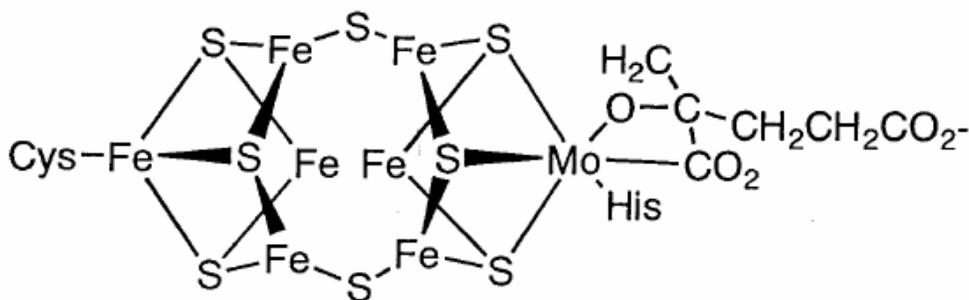
b Fiksasi nitrogen

Reaksi yang mengubah nitrogen di udara menjadi amonia adalah dasar kehidupan. Fiksasi nitrogen, reaksi yang mengikat nitrogen di atmosfer menjadi amonia, dilakukan oleh Rhizobium di akar tumbuhan polong-polongan atau oleh bakteri di alga dalam atmosfer anaerobik. Semua hewan, tanaman, termasuk manusia, bergantung pada fiksasi nitrogen biologis untuk mendapatkan nitrogen bagi penyusunan protein dan senyawa lain yang mengandung nitrogen sebelum ada proses Harber-Bosch.



(Pi adalah fosfat anorganik).

Suatu enzim yang dinamakan nitrogenase mengkatalisis reaksi ini. Nitrogenase mengandung protein besi-belerang dan besi-molibdenum, dan mereduksi nitrogen dengan koordinasi dan transfer elektron dan proton secara kooperatif, dengan menggunakan MgATP sebagai sumber energi. Karena pentingnya reaksi ini, usaha-usaha untuk mengklarifikasi struktur nitrogenase dan mengembangkan katalis artifisial untuk fiksasi nitrogen telah dilakukan secara kontinyu selama beberapa tahun. Baru-baru ini, struktur pusat aktif nitrogenase yang disebut dengan kofaktor besi-molibdenum telah ditentukan dengan analisis kristal tunggal dengan sinar-X (Gambar 8.2). Menurut hasil analisis ini, strukturnya memiliki kluster Fe_3MoS_4 dan Fe_4S_4 yang dihubungkan melalui S.



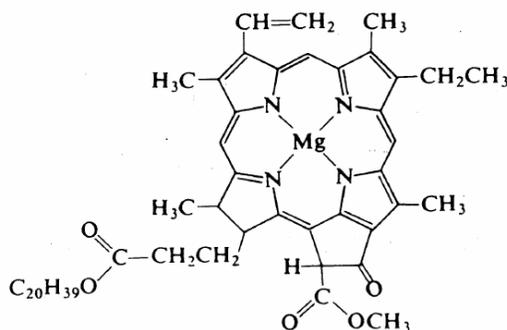
Gambar 8.2 Struktur kofaktor Fe-Mo dalam nitrogenase.

Dipercaya bahwa dinitrogen diaktivasi dengan koordinasi antara dua kluster. Di pihak lain, bagian yang disebut dengan kluster *p* yang terdiri dari dua kluster Fe_4S_4 clusters. Peran dan mekanisme reaksi kedua kluster ini belum jelas.

c Fotosintesis

Pembentukan glukosa dan oksigen dengan reaksi antara karbon dioksida dan air adalah reaksi yang menggunakan fotoenergi dan peran kunci khlorofil sangat menentukan. Khlorofil (Gambar 8.3) adalah suatu magnesium porfirin dan kompleks kluster mangan. Suatu khloroplas mengandung fotosistem I (PSI) dan fotosistem II (PSII) yang menggunakan energi cahaya untuk mereduksi karbondioksida dan mengoksidasi air.

Khlorofil adalah komponen fundamental PSI. Khlorofil adalah kompleks porfirin magnesium dan bertanggung jawab atas warna hijau daun. Khlorofil memainkan peran yang penting dalam menerima energi cahaya dan mentransfernya menjadi sistem reaksi redoks. Khlorofil dieksitasi dari keadaan dasar singlet ke keadaan eksitasi singlet dengan cahaya, energi keadaan tereksitasinya ditransfer ke suatu akseptor dalam waktu 10 ps, dan energi hasilnya mereduksi kompleks besi-belerang dan akhirnya digunakan untuk mereduksi karbondioksida dalam reaksi gelap di tahap selanjutnya. Karena pemisahan muatan oleh eksitasi fotokimia adalah tahap pertama yang paling penting, studi tentang transfer elektron yang diinduksi oleh cahaya telah dilakukan dengan aktif dengan berbagai senyawa porfirin sebagai model khlorofil. PSI, yang mendapatkan energi pengoksidasi dari transfer elektron, mengubah ADP menjadi ATP.



Gambar 8.3 Khlorofil a.

Di pihak lain, bentuk teroksidasi PSII mengoksidasi air melalui rantai reaksi redoks kompleks kluster okso dari mangan, dan menghasilkan oksigen. Karena empat elektron berpindah dalam

reduksi Mn(IV) menjadi Mn (II) dalam reaksi ini, paling tidak ada dua spesi mangan yang terlibat. Kemungkinan besar, kompleks kluster yang mengandung dua Mn(II) dan dua Mn(IV) memediasi transfer elektron melalui empat tahap reaksi. Namun, detail reaksi ini belum jelas sebab sangat sukar untuk mengisolasi kluster ini dan untuk menganalisis strukturnya. Tahap transfer elektron sedang dipelajari saat ini dengan berbagai kompleks mangan sebagai sistem model.

Fotosintesis adalah tema riset yang sangat menarik dalam bioanorganik karena melibatkan beberapa ion logam, porfirin, kluster oksida dan sulfida yang menyusun siklus transfer elektron dan reaksi redoks, dan menghasilkan gas oksigen dengan fotolisis air dan menghasilkan karbohidrat dari reaksi gelap reduktif. Baru-baru ini, pusat reaksi bakteri fotosintetik telah dikristalisasi dan J. Deisenhofer dan koleganya mendapatkan hadiah Nobel karena berhasil menyelesaikan strukturnya dengan analisis struktural (1988).

Latihan 8.2 Berikan contoh senyawa-senyawa kecil yang sangat penting dalam kehidupan.

[Jawab] H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 .

8.3 Sifat-sifat fisik

Jelas bahwa material yang berdasarkan sifat-sifat fisik padatan anorganik memainkan peran yang sangat menentukan dalam industri dan kehidupan yang sarat teknologi saat ini. Orang mungkin beranggapan bahwa bidang ini merupakan bidang kajian fisika material. Namun, kontribusi kimiawan dalam preparasi material dan analisis struktur telah sangat banyak dibandingkan yang lain. Sains material adalah aplikasi dari sifat-sifat fisik material, sedemikian sehingga antara teori dan aplikasinya bertemu. Oleh karena itu, dengan melakukan survei aplikasinya dalam bidang seperti ini, garis besar tema riset dan tujuannya dapat dipahami. Material anorganik penting disurvei dengan sudut pandang hubungan antara preparasi dan isolasi, dan struktur dan sifat fisiknya.

a Sifat elektrik

Semikonduktor adalah konduktor listrik dengan hambatan dalam rentang sekitar 10^4 sampai 10^8 ohms. Suatu semikonduktor khas adalah silikon berkemurnian tinggi yang dihasilkan dalam skala besar dan digunakan secara luas untuk alat pemroses informasi seperti komputer dan alat konversi energi seperti sel surya. VLSI (*very large-scale integrated circuits*) dicetak pada wafer yang dibuat dari kristal silikon yang hampir tanpa cacat dengan diameter tidak kurang dari 20 cm, kristal ini

dipreparasi dari silikon serbuk dengan metoda Czochralski. *Chips* memori dengan integrasi yang sangat tinggi dan juga chips komputer berefisiensi tinggi baru-baru ini saja dapat dibuat.

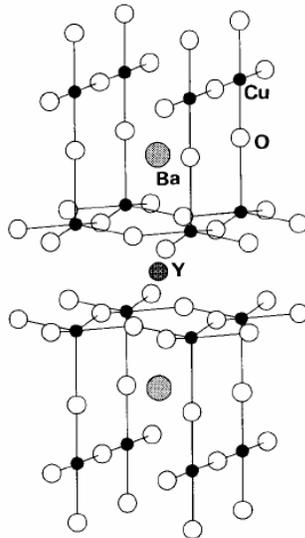
Dalam tabel periodik pendek, silikon adalah unsur golongan IV dan memiliki empat elektron valensi. Walaupun semikonduktor silikon kini hampir merupakan 90% atau lebih semua semikonduktor, senyawa golongan II-VI atau III-V dengan stoikiometri 1:1 yang isoelektronik juga merupakan senyawa semikonduktor dan juga digunakan dalam alat elektronik berkecepatan tinggi maupun alat optik. Misalnya, ZnS, CdS, GaAs, InP, dsb adalah senyawa semikonduktor khas dan pengembangan teknologi untuk menumbuhkan kristal tunggal material ini sangat pesat. *Light emitting diodes* (LED) dan laser semikonduktor adalah aplikasi penting senyawa-senyawa semikonduktor.

Karena semikonduktor lapis tipis dibuat dengan *MBE* (*molecular beam epitaxy*) atau *MOCVD* (*metallorganic chemical vapor deposition*), senyawa organologam khusus, seperti trimetil galium $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ dan trimetilarsen $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, yang awalnya tidak terlalu banyak aplikasinya, kini banyak digunakan di industri.

Latihan 8.3 Senyawa mana selain yang diberikan di teks di atas akan menghasilkan semikonduktor?

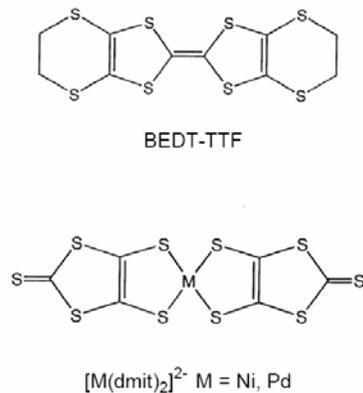
[Jawab] ZnO, CdS, PbS, GaP, dan InSb.

Superkonduktivitas adalah gejala hilangnya hambatan listrik di bawah suhu fisik dan kritis, T_c , dan ditemukan oleh Kamerlingh Onnes (pemenang Nobel fisika 1913), yang berhasil mencairkan helium dalam percobaannya mengukur hambatan listrik merkuri pada suhu ultra rendah. Sekitar 1/4 unsur, seperti Nb ($T_c = 9.25$ K), In, Sn, dan Pb berperilaku sebagai superkonduktor dan lebih dari 1000 paduan dan senyawa antarlogam juga superkonduktor, tetapi hanya paduan Nb-Ti ($T_c = 9.5$ K) dan Nb_3Sn ($T_c = 18$ K) yang digunakan dalam aplikasi. Nb_3Sn , Nb_3Ge , V_3Ga , dsb berstruktur kubus jenis A-15 (nomor pengelompokan struktur, pentj), dengan atom logam disusun dalam rantai, dan jarak antar atom lebih pendek dari jarak antar atom dalam kristal logamnya, yang berakibat naiknya kerapatan tingkat energi elektron pita konduksi dan naiknya temperatur kritis, T_c .



Gambar 8.4 Struktur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Di antara senyawa anorganik superkonduktor, senyawa khalkogen molibdenum $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ ($\text{X}=\text{S}$, Se , Te dan $\text{M}=\text{Pb}$, Sn , dsb) yang disebut **fasa Chevrel** dan superkonduktor bertemperatur kritis tinggi turunan tembaga oksida, yang ditemukan oleh J. G. Bednortz dan K. A. Müller tahun 1986 (pemenang Nobel fisika 1987), telah menarik banyak minat orang. Fasa Chevrel memiliki struktur (lihat bagian 4.4) dengan satuan kluster heksanuklir molibdenum saling berhubungan. Senyawa fasa Chevrel dengan T_c tertinggi adalah PbMo_6S_8 yang hanya 15 K, tetapi keadaan superkonduktornya tidak rusak bahkan dengan keberadaan medan magnet kuat. Dalam sistem tembaga oksida, lebih dari 100 senyawa yang mirip telah dipreparasi sejak penemuan Bednortz dan Muller, dan T_c tertinggi yang dicapai adalah 134 K. Senyawa khas di sini adalah $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Gambar 8.4) yang berstruktur dengan piramida segiempat CuO_5 dan bidang CuO_4 dihubungkan dengan penggunaan sudut bersama, ion Ba dan Y disisipkan kedalamnya, kandungan oksigennya non-stoikiometrik.



Gambar 8.5 Donor dan akseptor dalam superkonduktor kompleks.

Superkonduktor molekular pun telah dipelajari. Senyawa kompleks donor-akseptor yang terdiri dari TTF dan BEDT-TTF (Gambar 8.5) sebagai donor elektron, dan ClO_4^- atau $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ sebagai akseptor elektron. Contoh pertama superkonduktor jenis ini ditemukan tahun 1980, dan sekitar 50 kompleks saat ini sudah dikenal, T_c tertingginya adalah 13K. Baru-baru ini (1991) fullerene C_{60} yang didoping dengan logam alkali menunjukkan T_c sekitar 30 K.

Walaupun sudah ribuan superkonduktor dikenal, hanya beberapa dari senyawa tersebut yang digunakan dalam aplikasi. Karena senyawa superkonduktor tersebut sangat rapuh: sehingga sukar dibuat menjadi kawat atau sukar juga dibuat kristal tunggalnya. Oleh karena itu, nampaknya perlu waktu yang cukup sebelum material ini dapat dimanfaatkan. Oleh karena itu, terutama yang dimanfaatkan untuk kawat adalah Nb-Ti yang digunakan sebagai magnet superkonduktor dalam NMR analitik, MRI (magnetic resonance imaging instrument) medis atau kereta maglev, dsb. Usaha-usaha kini dikonsentrasikan pada penemuan material yang sifat mekanik dan sifat-sifat lainnya cocok dengan kerjasama antara kimia anorganik dan fisika zat padat. Berbagai oksida logam bersifat termistor (*temperature sensitive resistance*), varistor (*nonlinear resistance device*), kapasitor, dsb. Misalnya, $BaTiO_3$ dan $SrTiO_3$, dengan struktur perovskit, dsb dapat digunakan untuk alat-alat tadi. Bahan yang bersifat konduktor ionik atau yang disebut dengan elektrolit padat misalnya α -AgI, β - Al_2O_3 , zirkonia terstabilkan (sebagian Zr dalam ZrO_2 diganti dengan Ca atau Y), dsb. digunakan dalam baterai padat dan sel bahan bakar.

b Kemagnetan

Bahan magnetik dibagi atas material magnetik keras (magnet permanen) dan magnet lunak. Magnet permanen tak dapat dipisahkan dari mesin yang menggunakan motor dan MRI, yang memerlukan medan magnet besar. Jepang yang memiliki tradisi kuat dalam pengembangan magnet, dan telah memiliki material magnet yang membuat sejarah untuk penggunaan praktis. Magnet Alnico dengan Fe, Ni dan Al sebagai penyusun utamanya, magnet ferit yang berkomposisi larutan padat CoFe_2O_4 dan Fe_3O_4 , magnet tanah jarang-kobal seperti SmCo_5 , dan magnet Nb-Fe-B khususnya sangat penting perkembangannya. Karena magnet lunak akan termagnetisasi dengan kuat di medan magnet yang lemah, material ini digunakan sebagai inti transformator. Sifat magnet keras sangat penting untuk mempertahankan informasi, sementara sifat magnet yang lunak diperlukan untuk perekaman dan penghapusan serta penimpahan informasi dalam material perekam magnetik seperti tape, dikset, dan hard disk. Walaupun $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ adalah serbuk magnetik khas yang digunakan untuk kegunaan ini, Co^{2+} atau kristalin CrO_2 ditambahkan pada besi oksida tadi untuk meningkatkan sifat magnetiknya. Bahan perekam dan alat semikonduktor telah merupakan bagian yang tidak dapat dipisahkan dari masyarakat informasi sekarang ini, dan peran yang dimainkan kimia anorganik dalam peningkatan kinerja material ini sangat signifikan. Baru-baru ini, feromagnet senyawa organik atau kompleks logam telah ditemukan, dalam senyawa ini spin yang tidak berpasangan terletak paralel dalam molekul dan dikopling secara feromagnetik. Magnet molekular telah pula menjadi topik yang intensif dipelajari. Desain molekular untuk mengkopling kompleks logam paramagnetik dan membuat spinnya paralel adalah topik yang menarik dalam kimia koordinasi.

c Sifat optis

Sebagian besar senyawa anorganik digunakan untuk aplikasi optis. Fiber optis khususnya telah digunakan untuk komunikasi optis dalam skala dan berdampak sosial besar dalam komunikasi informasi. Sifat penting dari material gelas optis yang baik adalah transmisi informasi ke jarak jauh dengan kehilangan optis (*optical loss*) sekecil mungkin. Serat silika difabrikasi dengan memanjangkan batang gelas silika yang dihasilkan dari butir silika. Silika ini dibuat dari SiCl_4 ultra murni, yang dioksidasi dalam fas uap dengan nyala oksihidrogen. Kehilangan optis sepanjang serat yang diperoleh dengan metoda ini telah mencapai batas teoritis, gelas fluorida digunakan dalam pencarian material dengan kehilangan optis yang lebih rendah.

Senyawa semikonduktor semacam GaP digunakan meluas sebagai laser pemancar cahaya untuk komunikasi optis, CD player, printer laser, dsb. Laser dengan output tinggi YAG juga dibuat dari yttrium aluminum garnet $Y_3Al_5O_{12}$ yang didoping neodimium. $Y_3Al_5O_{12}$ merupakan oksida ganda dari Y_2O_3 dan Al_2O_3 . Kristal tunggal litium niobat, $LiNbO_3$, digunakan sebagai pengubah panjang gelombang dengan menggunakan efek SHG (*second harmonic generation*) fenomena optis nonlinear.

Soal

8.1 Tuliskan siklus reaksi katalitik reaksi hidroformilasi yang menggunakan $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ sebagai katalis.

8.2 Deskripsikan perbedaan sintesis amonia dengan proses Haber-Bosch dan reaksi fiksasi nitrogen biologis.

8.3 Senyawa paduan logam bertipe A-15 seperti Nb_3Sn memiliki struktur kristal kubus dengan komposisi A_3B . Bagaimana cara menempatkan atom-atom ini dalam sel satuan? Tunjukkan salah satu kemungkinannya.

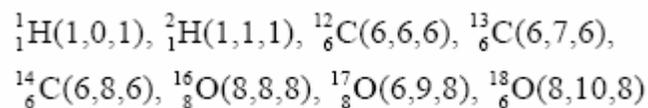
Korelasi struktur-sifat

Karena semua unsur yang ada secara alami telah ditemukan, berbagai modus ikatan telah ditetapkan dan struktur senyawa dengan mudah ditentukan, studi sifat kimia senyawa anorganik memberikan jalan untuk mempelajari sifat fisika dan reaksinya. Sintesis senyawa baru dan elusidasi korelasi struktur dan fungsi merupakan fondasi studi ini, walaupun akhir dari studi ini masih sangat jauh.

Cukup sukar secara kualitatif untuk menjelaskan kestabilan termal senyawa anorganik yang telah diketahui dengan menggunakan pengetahuan kimia teori dan hampir tidak mungkin untuk secara penuh mendesain senyawa dengan metoda rasional. Walaupun selektivitas reaksi katalitik dapat sedikit banyak dijelaskan, perhitungan teoritik laju reaksi masih tetap sukar. Hubungan superkonduktivitas dan struktur juga belum diketahui dengan baik, dan suhu kritisnya pun belum dapat diprediksi. Banyak struktur dan fungsi metaloenzim yang merupakan dasar aktivitas biologis masih belum diketahui. Masalah riset yang dihadapi generasi kimiawan anorganik masih banyak dan solusi baru dapat diantisipasi.

Solusi

1.1



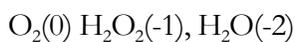
2.1

$$\Delta = 428 - \sqrt{432 \times 239} \\ = 106.6 \text{ kJ mol}^{-1} = 25.48 \text{ kcal mol}^{-1} \\ \chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{H}} = 0.208 \times \sqrt{25.48}, \chi_{\text{Cl}} = 2.1 + 1.05 = 3.15$$

2.2

Dalam ikatan σ , orbital ikatan adalah orbital yang sentrosimetrik g , sementara orbital anti ikatannya adalah orbital yang non-sentrosimetrik u .

3.1



$$E_0 = \frac{0.70 + 1.76}{2} = 1.23 \text{ V}$$

Karena potensial reduksinya positif, reaksinya spontan.

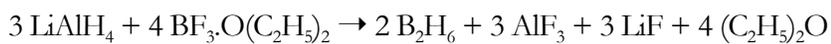
3.2

Karena pK_a asam konjugat NH_4^+ adalah 9.25, dan $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ adalah 5.25, amonia lebih protofilik daripada piridin dan amonia adalah basa yang lebih kuat.

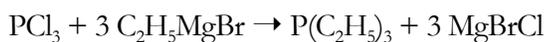
3.3

Keelektronegatifan halogen ada dalam urutan $f > \text{Cl} > \text{Br}$. Boron halida yang terikat pada halida yang lebih elektronegatif cenderung menarik lebih banyak elektron dan keasaman Lewis-nya menjadi lebih besar. Namun, kecenderungan ini berlawanan dengan yang diamati. Hal ini disebabkan oleh ikatan π antar boron dan halogen.

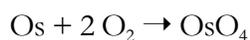
4.1



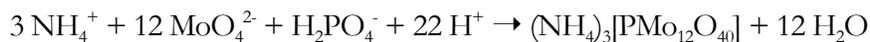
4.2



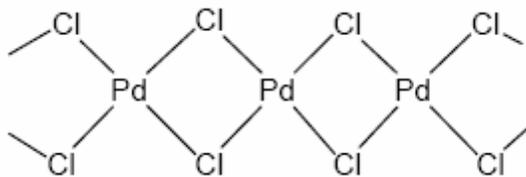
4.3



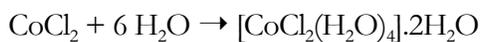
4.4



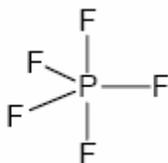
4.5



4.6



4.7



5.1



5.2

Karena enam atom oksigen eter dari eter mahkota yang larut dalam benzen (misalnya 18-dibenzo-crown-6) dalam susunan siklis berkoordinasi dengan kation kalium K^+ .

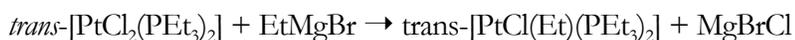
5.3

Dua gugus metil dalam dimer $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ menjembatani dua atom aluminium membentuk secara formal 8 ikatan yang memerlukan 16 elektron. Senyawa ini disebut kekurangan elektron karena hanya 12 elektron yang ada 6 dari dua atom aluminium dan 6 dari gugus metil.

6.1

Ion oksida adalah ligan medan lemah dan ion logam transisinya akan berada dalam keadaan spin tinggi. Ion Fe^{3+} dengan konfigurasi elektron d^5 akan memiliki LFSE nol baik di kordinasi tetrahedral maupun oktahedral. Di pihak lain ion Fe^{2+} cenderung masuk lubang oktahedral, karena LFSE koordinasi oktahedral lebih besar daripada koordinasi tetrahedral. Hal inilah yang menyebabkan mengapa magnetit Fe_3O_4 berstruktur spinel inversi $\text{B}^{3+}[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]\text{O}_4$.

6.2

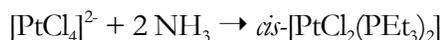
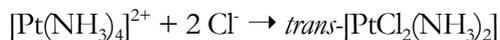


6.3



6.4

Efek trans Cl lebih besar dari efek trans NH₃. Oleh karena itu, mungkin untuk mensintesis isomer geometri dengan secara selektif memilih pereaksi.



6.5

Bila digunakan isotop ³⁶Cl dalam [CoCl(NH₃)₅]²⁺ yang direaksikan



Bila tidak terbentuk [Cr³⁶Cl(NH₃)₅]²⁺ disimpulkan bahwa ion khlorida yang terkoordinasi pada kobal mentransfer elektron ke khromium melalui mekanisme transfer koordinasi dalam melalui struktur jembatan [(NH₃)₅-Co-Cl-Cr(OH₂)₅]⁴⁺.

7.1

Sebagian besar lantanoid stabil dalam bilangan oksidasi 3+ tetapi Ce⁴⁺ dan Eu²⁺ merupakan ion stabil dan kelarutan dan kemampuan adsorpsi dalam ekstraksi pelarut secara signifikan berbeda dari lantanoid lain yang membuat pemisahannya mudah dilakukan.

7.2

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda \times \frac{\ln 2}{\lambda} \times 10} = e^{-\ln 10} = 2^{-10} = 9.77 \times 10^{-4}$$

8.1

Gambar A.1 menunjukkan siklus katalitik.

8.2

Proses Haber-Bosch menggunakan katalis padatan yang mengandung besi untuk menghasilkan amonia pada suhu tinggi (440~550 °C) dan tekanan tinggi (100~1000 atm). Di phak lain, fiksasi nitrogen biologis menghasilkan amonia dari udara dan air pada kondisis kamar dengan kerja nitrogenase.

8.3

Sel satuan struktur sebenarnya ditunjukkan di Gambar A.2.

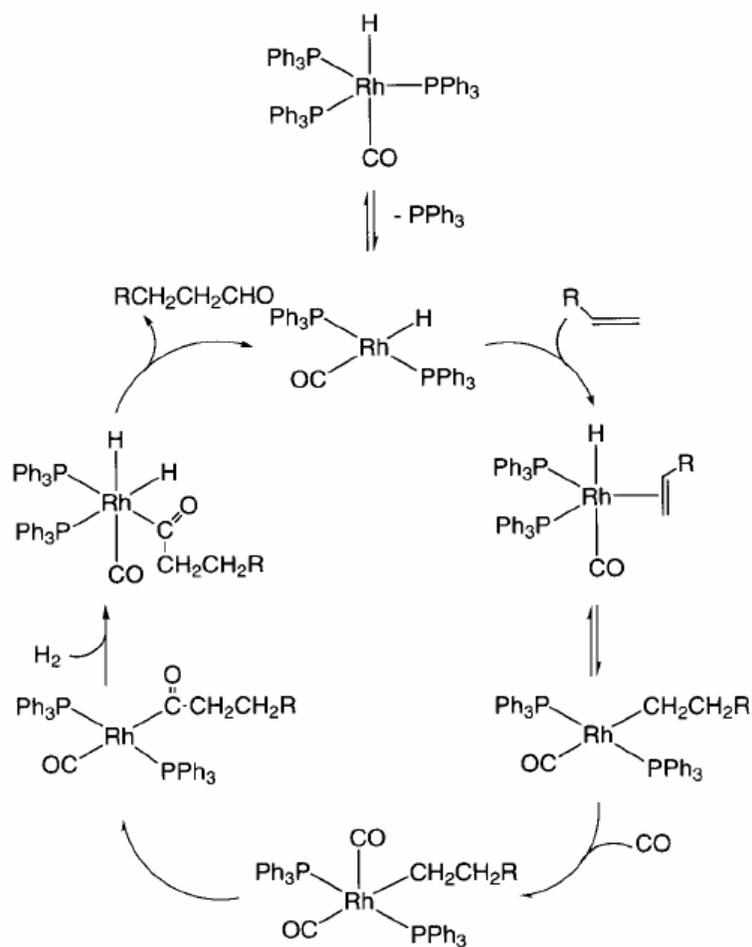


Fig. A.1.

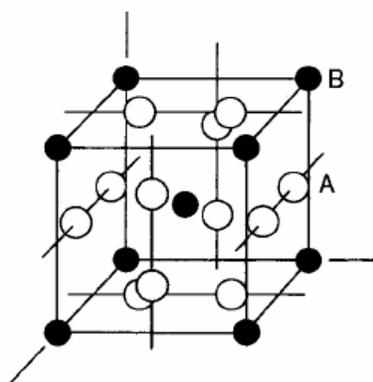


Fig. A.2.

Indeks

2-pusat 2-elektron	15	Diagram Tanabe-Sugano	141
3-pusat 2-elektron	66	diamagnetik.....	142
Adisi oksidatif	178	dlboran 65	
Afinitas elektron.....	33	Dinitrogen monoksida	81
Air 76		Dinitrogen pentoksida	83
alkil homoleptik.....	149	Dinitrogen trioksida.....	82
aluminosilikat.....	79	donasi balik	147
Aluminium triklorida.....	105	efek penyamarataan.....	55
Amonia 63		elektrode hidrogen standar.....	47
Anomali fluorin	101	elektrode kalomel Jenuh.....	47
antiferomagnetik.....	144	elektron konduksi.....	15
antilkatan	37	eliminasi reduktif	178
<i>arachno</i> 67		Emas Iodida	106
Arsen pentafluorida.....	104	Energi bebas Gibbs.....	47
asam 53		Energi Ionisasi	31
Asam fosfat	85	energi pemasangan	131
Asam fosfit	85	energi penstabilan medan ligan.....	131
asam heteropoli	94	Entalpi 46	
asam isopoli	94	Entalpi kisi.....	18
asam konjugat.....	53	Entalpi pembentukan standar	46
Asam nitrat.....	83	Entropi 46	
Asam sulfat	86	feromagnetik	144
Asam tiosulfat	86	Fosfin 63	
aturan 18 elektron.....	153	Fosfor hitam	73
aturan Hund.....	41	Fosfor merah	73
Aturan Hund	6	Fosfor pentaklorida	104
aturan oktet.....	14	Fosfor pentoksida.....	84
aturan Wade	69	Fosfor putih	72
basa 53		Fosfor trifluorida.....	103
basa konjugat.....	53	Fosfor trioksida	84
Belerang dioksida	85	Fuleren 70	
Belerang trioksida.....	86	fungsi keasaman Hammett	56
Berilium klorida	106	Gas mulia.....	110
Besi (II)klorida.....	108	gaya dispersi	20
Besi(III)klorida.....	108	Grafit 69	
bilangan akseptor	57	halogen 99	
bilangan donor.....	57	Haptisitas	148
bilangan koordinasi.....	18, 124	heksagonal terjejal.....	21
Bilangan oksidasi	50	hidrida molekular kompleks.....	61
blok d 9		hidrida salin	61
blok f 9		Hidrogen fluorida.....	63
blok p 9		Hidrogen peroksida	76
blok s 9		Hidrogen sulfida	63
Cesium klorida	26	hipervalensi	14
Closo 67		HOMO 38	
deret elektrokimia.....	50	Hukum Curle.....	142
deret spektrokimia.....	141	Ikatan 37	
Diagram Latimer.....	51	Ikatan koordinat	15

ikatan logam.....	15	Mekanisme disosiatif	168
ikatan logam-logam.....	15	mekanisme koordinasi dalam	170
Intan 70		mekanisme koordinasi luar	170
Interaksi agostik	150	Mekanisme pertukaran.....	167
Interaksi London	20	Merkuri(II) klorida.....	105
Interaksi van der Waals	15	molekul kecil	155
ion berkonfigurasi d^h	123	muatan inti efektif.....	31
ion oksonium	53	Natrium tetrahidroborat	62
ion pseudohalida	102	nido 67	
Isomer optik	127	Nitrogen dioksida	82
Jari-jari atomik.....	18	Nitrogen oksida	81
Jari-jari ionik	17	nomor atom	4
Kadmium iodida	107	nomor massa	4
Kalsium fluorida	109	non-ikatan.....	37
Kalsium hidrida	62	oksidasi 50	
Kalsium klorida	109	oksidator.....	50
katalis heterogen	180	oksigen singlet	75
katalis Wilkinson	177	oksigen triplet	75
Katenasi	96	orbital molekul	37
kation dioksigen.....	75	orbital terdepan.....	38
keadaan singlet.....	61	orto-hidrogen	61
Keadaan standar	47	Ozon 76	
keadaan triplet.....	61	Paladium klorida.....	107
Ke-elektronegativan.....	34	para-hidrogen	61
kekerasan dan kelunakan.....	57	paramagnetisme.....	142
keramik maju.....	91	penyaring molekular.....	80
kompleks ligan campuran.....	126	perbatasan.....	57
kompleks mono-inti.....	11	peroksida	75
konfigurasi elektron spin rendah.....	132	pi 38	
konfigurasi elektron spin tinggi.....	132	Polihalogen.....	102
konstanta kestabilan	166	Polimorfisme.....	12
konstanta perisal	31	potensial reduksi standar	49
kontraksi lantanida	173	Prinsip kenetralan Iisrik Pauling.....	15
Kontraksi lantanoid.....	18	Prinsip Pauli.....	6
korundum	91	pseudorotasi Berry	126
Kromium(II) klorida	109	reaksi sisipan	179
Kromium(III) klorida	109	Reaksi sisipan	178
kubus berpusat muka.....	22	reduksi 50	
kubus terjejal	21	reduktor50	
ligan khelat.....	124	sel satuan	12
ligan monodentat	124	senyawa Bertholliida.....	12
ligan polidentat	124	senyawa Daltonida	12
Litium hidrida	62	Senyawa fasa Chevrel	99
Litium tetrahidridoaluminat.....	62	senyawa non-stoikiometrik.....	12
logam 10		senyawa valensi campuran.....	120
logam alkali.....	113	sigma 38	
logam alkali tanah.....	115	Silan 63	
logam transisi awal.....	123	Spinel 92	
LUMO 38		spinel inversi	93
medan kuat.....	132	spinel normal	92
medan lemah.....	132	Struktur fluorit.....	27
medan ligan	130	Struktur garam dapur	25
Mekanisme asosiatif	167	struktur Keggin,	94

struktur Lewis	14	Timah (IV) khlorida	106
Struktur zink blenda	26	Titanium (IV) khlorida	106
sudut kerucut	74	transfer muatan	140
suhu Curie	144	transisi d-d	140
suhu Neel	144	transisi medan ligan	140
superasam	56	unsur golongan utama	9
superoksida	75	unsur transisi	9
Tembaga (I) khlorida	109	Voltametri siklis	52
teori medan kristal	129	zeolit 79	
Teori medan ligan	129	zirkonia yang distabilkan	91
tetapan Madelung	20	Zirkonium(IV) tetrakhlorida	107
Tetrakhlorosilan	103		