

KIMIA ANORGANIK

Karakteristik logam blok-s dan -p

Dr. Ida Farida, M.Pd.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Kehadlirat Illahi Rabbi penulis panjatkan, karena atas kekuatan yang diberikan Nyalah Buku Kimia Anorganik: Karakteristik logam blok s dan p ini dapat terselesaikan.

Buku ini secara khusus disusun sebagai bahan perkuliahan Kimia Anorganik II bagi mahasiswa calon guru pada Program Studi Pendidikan Kimia Fakultas Tarbiyah dan Keguruan UIN Sunan Gunung Djati Bandung. Namun demikian dapat juga digunakan sebagai rujukan untuk guru-guru di lapangan dalam mengajarkan ilmu kimia di SMA/SMK/MA pada konsep-konsep yang relevan.

Namun demikian hendaknya buku ini tidak digunakan sebagai satu-satunya rujukan pada perkuliahan Kimia Anorganik II, mengingat masih terdapat konsep-konsep elaborasi yang penjelasannya kurang terperinci. Sangat dianjurkan pembaca memperdalam wawasan dengan merujuk pada buku teks standar yang relevan sebagaimana tercantum pada daftar pustaka.

Segala kritik dan saran, saya harapkan untuk penyempurnaan buku ini. Semoga buku ini dapat bermanfaat bagi peningkatan kualitas pendidikan kimia.

Bandung, 24 Januari 2018
Penulis

Dr. Ida Farida, M.Pd.

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	ii
BAB I . ZAT PADAT DAN STRUKTUR KRISTAL	
A. Zat Padat Kristalin Dan Amorf	2
B. Penentuan Struktur Kristal Melalui Difraksi Sinar X	4
C. Struktur Kristal	7
D. Penggolongan Kristal	32
BAB II. STRUKTUR KRISTAL ION	
A. Jenis-Jenis Struktur Kristal Ion	39
B. Aturan Perbandingan Jari-Jari	44
C. Energi Pada Pembentukan Kristal Ion	47
BAB III. TEORI PITA DAN SIFAT KONDUKTIVITAS	
A. Konstruksi Diagram Energi Logam	52
B. Sifat Konduktivitas Berdasarkan Teori Pita	54
C. Sifat Konduktivitas Konduktor Dan Semikonduktor	55
D. Pengaruh Kerusakan Kisi Terhadap Konduktivitas	62
BAB IV. METALURGI	
A. Keterdapatan Logam Di Alam	66
B. Preparasi dan Produksi Logam	68
C. Logam Paduan (Alloy)	76
BAB V. KARAKTERISTIK LOGAM-LOGAM BLOK S DAN P	
A. Logam dan Senyawa Alkali	79
B. Logam dan Senyawa Alkali Tanah	90
C. Logam-logam Blok – p	104
BAB VI. KARAKTERISTIK LOGAM BLOK d	
A. Kecenderungan Sifat-Sifat Unsur	110
B. Logam-logam Transisi Periode keempat	120
BAB VII. SENYAWA KOORDINASI	
A. Struktur Dan Penamaan Senyawa Koordinasi	132
B. Geometri Dan Keisomeran Senyawa Koordinasi	141
C. Proses pembentukan senyawa kompleks	145
D. Teori Medan Kristal	149
DAFTAR PUSTAKA	158

BAB I. ZAT PADAT DAN STRUKTUR KRISTAL

TUJUAN :

Mahasiswa dapat :

Menganalisis struktur zat padat dan kisi kristal senyawa anorganik dan hubungannya dengan sifat-sifat logam

INDIKATOR :

1. Menganalisis perbedaan sifat zat padat kristalin dan zat padat amorf.
2. Menjelaskan prinsip penentuan struktur kristal berdasarkan eksperimen difraksi sinar X.
3. Membedakan tujuh kristal dasar berdasarkan parameter tiga dimensi kisi ruang.
4. Membedakan jenis unit sel berdasarkan parameter tiga dimensi lokasi titik kisi.
5. Menentukan posisi partikel yang terdapat dalam kisi kristal kubus berbentuk tiga dimensi ruang
6. Menentukan indeks Miller suatu bidang kisi dan menggambarkannya.
7. Menentukan jumlah partikel yang terdapat dalam suatu unit sel.
8. Menganalisis hubungan kisi kristal dengan faktor kemasan rapat logam (APF).
9. Membedakan karakteristik susunan kemasan rapat heksagonal dan kemasan rapat kubus.
10. Menganalisis pengaruh jenis kisi atau struktur kemasan rapat terhadap sifat-sifat fisik logam.
11. Menentukan kerapatan teoritis suatu logam berdasarkan data struktur kemasan rapat.
12. Mengklasifikasikan zat padat berdasarkan jenis ikatan.

URAIAN MATERI :

Sebagaimana anda ketahui, umumnya zat padat bersifat kaku, tidak berubah bentuk dan volumenya jika dipindahkan dan satu tempat ke tempat lain. Zat padat juga tidak berkurang volumenya jika ditekan. Apakah yang menyebabkan zat padat bersifat demikian? Sifat-sifat zat padat itu merupakan akibat dari begitu kuatnya gaya atraksi partikel pembentuknya. Dalam zat padat partikel-partikel penyusunnya hanya dapat bergetar pada posisi tertentu dalam susunan yang kaku.

Pertanyaan lebih lanjut adalah bagaimana partikel-partikel itu menyusun zat padat, sehingga susunannya bersifat kaku dan gaya atraksinya begitu kuat ?

Pada bab ini anda akan mempelajari lebih lanjut mengenai sifat-sifat dan susunan partikel zat padat yang teratur membentuk kisi kristal.



Gambar 1. 1 Susunan partikel pada fasa gas, cair dan padat

A.ZAT PADAT KRISTALIN DAN AMORF

Cobalah anda bandingkan dua contoh zat padat, misalnya serbuk garam dapur (atau gula pasir) dan potongan plastik (atau kaca). Panaskan di atas api perlahan-lahan, hingga zat padat itu meleleh. Amati bagaimana melelehnya zat padat itu, dengan cara yang sama atautkah berbeda?

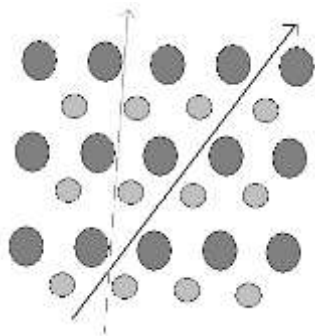
Anda dapat mengamati bahwa ketika dipanaskan potongan plastik ataupun kaca dengan naiknya suhu akan meleleh secara perlahan-lahan secara kontinu sampai semua zat berubah menjadi cair.

Namun tidak demikian halnya dengan gula pasir atau garam. Ketika dipanaskan meskipun suhu naik zat padat itu tidak meleleh, baru kemudian setelah tercapai suhu tertentu (mencapai titik lelehnya). Zat padat itu seluruhnya akan meleleh secara serentak dan mendadak. Mengapa demikian ?

Ada dua macam zat padat, yaitu *zat padat kristalin* dan *zat padat amorf*. Zat padat kristalin mempunyai susunan tiga dimensi partikel-partikelnya yang sangat teratur seperti halnya NaCl, gula pasir, unsur belerang dan logam-logam. Zat padat amorf tidak mempunyai susunan yang teratur bagi partikel-partikelnya. Karet, gelas, dan plastik adalah contoh zat padat amorf.

Zat padat amorf umumnya terdiri dari molekul-molekul besar yang rumit. Zat padat amorf disebut *isotropik*. Yang dimaksud dengan isotropik adalah zat padat amorf mempunyai sifat-sifat fisis seperti kekuatan mekanis, indeks bias, konduktivitas listrik, yang sama ke segala arah. Sifat isotropik ini juga dimiliki oleh zat cair dan gas. Mengapa demikian? Hal ini akibat ketidak-teraturan susunan partikel-partikelnya, sehingga sifat fisisnya ekuivalen ke segala arah.

Berlainan dengan zat padat kristalin, sifat mekanis dan listriknya umumnya tergantung pada arah ketika sifat itu diukur. Karena itu zat padat kristalin disebut *anisotropik*. Gejala keanisotropikan kristal justru menjadi petunjuk kuat adanya keteraturan pada kisi kristal. Gambar 1.1 memperlihatkan kisi kristal dalam gambaran dua dimensi dari senyawa yang dibentuk dari dua macam atom.



Gambar 1. 2 Deformasi kisi

Sifat mekanis kristal, seperti ketahanan terhadap geseran, akan berbeda jika arah geseran berbeda. Deformasi (perubahan susunan) kisi sepanjang salah satu arah yang ditunjukkan pada gambar 1.2 melibatkan penghilangan deret yang terbentuk dari dua atom secara berselang seling, sedangkan deformasi menurut arah lainnya melibatkan penghilangan deret yang terdiri dari atom-atom sejenis. Jadi, sekalipun partikel penyusun kristal berbentuk bola simetris, kristal itu tetap anisotropik

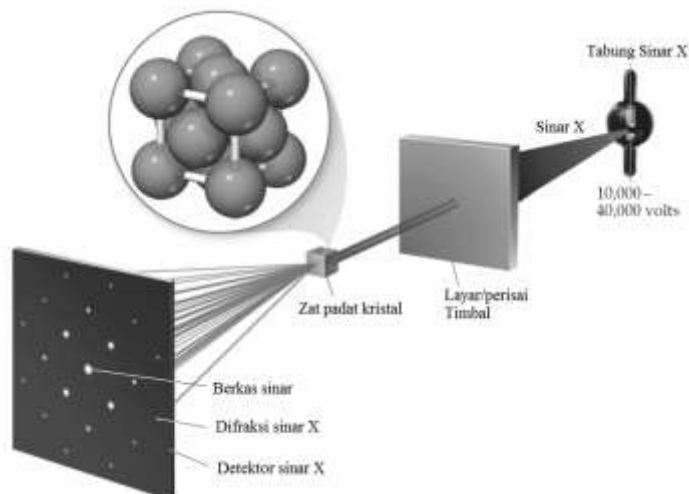
Secara makroskopis, cara termudah untuk membedakan sifat zat padat kristalin dari zat padat amorf itu adalah dengan prosedur yang telah dijelaskan pada awal sub bab ini. Dapat anda amati, zat padat kristalin

mempunyai titik leleh yang tajam. Sifat mekanis kristal berubah secara perlahan-lahan sampai pada satu suhu tertentu (pada titik lelehnya) kristal meleleh secara mendadak. Namun zat padat amorf tidak mempunyai titik leleh yang tajam, sehingga kaca atau plastik yang dipanaskan secara perlahan-lahan dengan naiknya suhu gelas akan berubah menjadi cairan secara kontinu.

B. PENENTUAN STRUKTUR KRISTAL MELALUI DIFRAKSI SINAR X

Struktur kristal zat padat dapat dipelajari secara empirik menggunakan sinar X. Hal tersebut karena adanya keteraturan susunan partikel-partikel penyusun kristal zat padat dapat dimanfaatkan sebagai kisi pendifraksi untuk radiasi dengan panjang gelombang yang sesuai. Telah diketahui bahwa jarak antar partikel dalam kristal berorde 10^{-10} meter, ini sesuai dengan panjang gelombang sinar X. Oleh karena itu, pada tahun 1912 ahli fisika Jerman, Max Von Laue mengemukakan kemungkinan penggunaan sinar X untuk mengetahui struktur internal kristal dengan cara menafsirkan pola difraksi sinar X oleh kristal itu.

Gagasan Von Laue itu kemudian direalisasikan oleh dua muridnya, Friedrich dan Knipping (1912). Mereka melewatkan seberkas sinar X pada sebuah pelat fotografi melalui kristal CuSO_4 . Hasil pemrosesan film itu memberikan foto yang terdiri dari daerah gelap pada pusat yang berasal dari berkas sinar yang disimpangkan dan suatu pola bercak-bercak yang tersebar di sekitar pusat tadi (gambar 1.3)



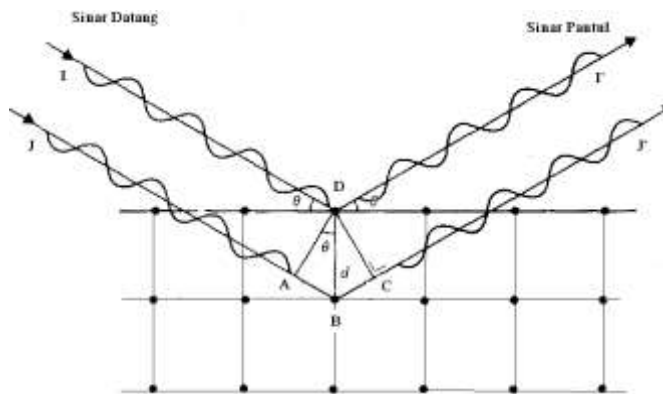
Gambar 1. 3 Difraksi Sinar X

Selanjutnya, William Bragg dan Lawrence Bragg (1913), mengembangkan spektrometer yang dapat mengukur intensitas sinar X yang terdifraksi, dan melakukan analisis terhadap pola difraksi sinar X oleh kristal NaCl, KCl, dan ZnS.

Bragg menyatakan bahwa antaraksi sinar X dan atom-atom dalam kristal harus dianggap analog dengan pemantulan sinar biasa. Jadi, jika seberkas sinar X dijatuhkan pada suatu struktur kristal, sebagian radiasi akan melewati zat, tetapi sebagian lagi akan dipantulkan oleh partikel-partikel. Panjang gelombang sinar X yang dipantulkan identik dengan sinar yang datang, dan sudut datang sama dengan sudut pantul.

Berkas sinar X yang menembus kristal dapat dipantulkan oleh partikel-partikel yang berada pada lapisan-lapisan berikutnya. Semua gelombang yang dipantulkan oleh atom-atom atau ion-ion yang berada pada bidang yang sama dengan bidang sinar harus sefasa.

Pantulan seberkas sinar X oleh dua atom berdekatan pada lapisan yang berbeda diperlihatkan pada gambar 1.4.



Gambar 1. 4 Pantulan berkas sinar X oleh dua atom berdekatan

Sinar I dan J berasal dari sinar X yang sama, dijatuhkan pada bidang-bidang lapisan yang berjarak d dalam kristal. Sudut datang ialah θ . Perbedaan jarak antara dua sinar yang dipantulkan I' dan J' ialah $AB + BC$. Agar I' dan J' sefasa, maka perbedaan jarak ini harus merupakan kelipatan bilangan bulat dari panjang gelombang. Jadi agar interferensi penguatan terjadi untuk radiasi dan panjang gelombang λ , maka harus memenuhi persamaan :

$$AB + BC = n\lambda \quad ; \text{dimana } n \text{ adalah bilangan bulat } (1,2,3,\dots)$$

Kalau diperhatikan segitiga ADB dan BDC sama, sehingga sudut ADB dan BDC sama dengan θ . Dengan demikian dapat dituliskan

$$AB = DB \sin \theta \quad \text{atau} \quad BC = DB \sin \theta$$

$$\text{dan} \quad AD + BC = 2 DB \sin \theta = 2d \sin \theta$$

sehingga diperoleh : $2d \sin \theta = n \lambda$ (persamaan Bragg)

Persamaan *Bragg* menggambarkan kondisi untuk terjadinya penguatan sinar X yang dipantulkan oleh atom-atom atau ion-ion dalam lapisan-lapisan paralel dalam kristal yang satu sama lain berjarak d . Dengan demikian dimungkinkan untuk menentukan jarak antara bidang-bidang atom (d) secara eksperimental, jika sudut pantul untuk sinar X yang diketahui panjang gelombangnya. Dari informasi inilah struktur kristal zat dapat ditentukan.

Dalam prakteknya penentuan jarak antar bidang dalam kristal sangat sukar dan membutuhkan ketelitian dan waktu yang banyak. Namun dengan komputerisasi perhitungan-perhitungan tersebut dapat memberikan hasil yang lebih cermat dan cepat. Studi tentang bentuk kristal zat padat ini merupakan cabang ilmu tersendiri yang disebut *kristalografi*.

Informasi tentang jarak antara dua atom dalam bidang kristal melalui difraksi sinar X ini memungkinkan ahli kristalografi menarik kesimpulan tentang posisi atom-atom dalam kristal zat padat. Dengan cara itu pula struktur berbagai zat padat dapat ditentukan. Struktur molekul yang kompleks seperti molekul protein dan DNA dapat ditentukan melalui Difraksi sinar X. Watson dan Crick memperoleh hadiah Nobel pada tahun 1962, karena keberhasilannya menentukan struktur double helix DNA yang membuka terobosan baru di bidang biokimia ke arah rekayasa bioteknologi.

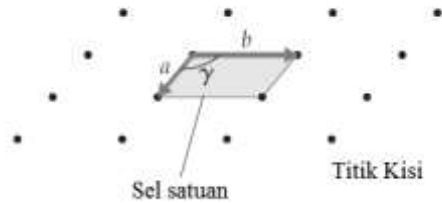
C. STRUKTUR KRISTAL

Kristal adalah suatu substansi dimana atom-atom atau molekul-molekul atau ion-ion (secara umum disebut partikel-partikel) terkemas rapat bersama-sama melalui suatu cara tertentu dengan energi potensial paling minimum. Dengan demikian, kristal mempunyai struktur geometrik tertentu.

1. Kisi Ruang dan Unit Sel

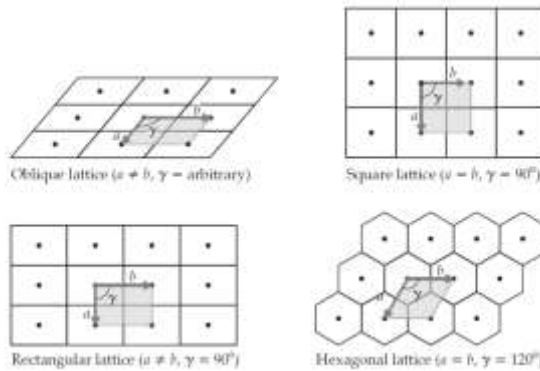
Partikel-partikel dalam zat padat kristalin membentuk struktur teratur dalam susunan tiga dimensi yang disebut *kisi kristal* atau *kisi ruang*. Untuk menggambarkan kisi ruang atau pola yang diturunkan dari kisi kristal itu tidaklah perlu digambarkan keseluruhan kisi itu, cukup digambarkan sebagian saja dari kisi kristal itu yang disebut *unit sel* (*unit cell*). Dengan demikian struktur zat padat kristal secara keseluruhan ditentukan oleh ukuran dan bentuk unit sel dan lokasi partikel yang terdapat dalam unit sel.

Sebelum dijelaskan bagaimana struktur kristal zat padat, maka perlu terlebih dahulu dipahami bagaimana sifat-sifat dari kisi kristal. Kita tinjau dulu bagaimana susunan dua dimensi dari kisi kristal seperti diperlihatkan pada gambar 1. 5



Gambar 1. 5 Kisi kristal dalam susunan dua dimensi

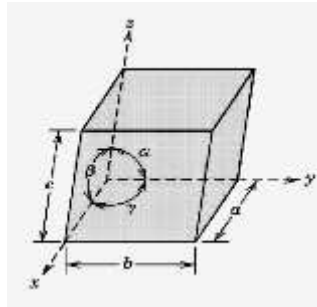
Gambar tersebut merepresentasikan susunan dua dimensi setiap titik kisi. Setiap titik kisi memiliki jarak yang sama. Posisi setiap titik kisi dinyatakan dengan vektor kisi a dan b . Dimulai dari setiap titik kisi yang paling mungkin kemudian bergerak ke titik kisi yang lain sehingga membentuk dua vektor kisi yang disebut *paralelogram*. Paralelogram ini disebut unit sel dua dimensi yang dapat membentuk suatu pengulangan secara parallel. Pengulangan unit sel harus menghasilkan struktur tanpa ada gap satu sama lain. Dalam susunan dua dimensi, hanya dikenal empat unit sel, yaitu *oblique*, *square*, *rectangular* dan *hexagonal* seperti dapat dilihat pada gambar 1.6.



Gambar 1. 6 Empat unit sel dalam susunan dua dimensi

Namun demikian struktur kristal yang sebenarnya tersusun dalam bentuk tiga dimensi. Penggambaran sifat simetri suatu kristal dipermudah dengan mengenalkan konsep sumbu-sumbu kristalografi. Bentuk tiga dimensi kisi kristal atau kisi ruang dinyatakan dengan *parameter* a , b , c dan α , β dan γ . Parameter a, b dan c menyatakan panjang rusuk dan parameter

α , β dan γ menyatakan besarnya sudut perpotongan antara rusuk satu dengan yang lain (lihat gambar 1.7).

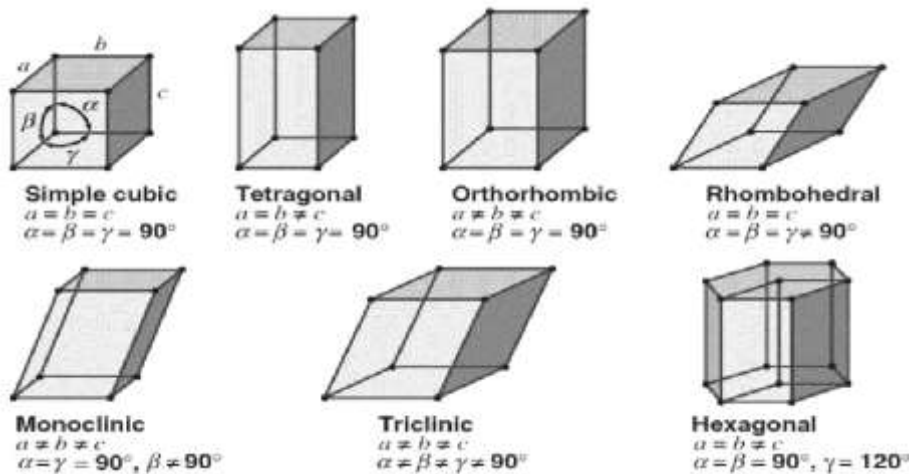


Gambar 1. 7 Parameter tiga dimensi unit sel

Keterangan :

- Panjang rusuk a (sepanjang sumbu x); b (sepanjang sumbu y); c (sepanjang sumbu z).
- Besar sudut α (sudut zy); β (sudut xz); γ (sudut xy)

Berdasarkan parameter tiga dimensi itu dapat dibentuk tujuh macam unit sel. Ketujuh unit sel itu disebut juga tujuh sistem kristal dasar, karena semua titik kisinya berada pada sudut-sudut unit sel (gambar 1.8).



Gambar 1. 8 Tujuh macam sistem kristal dasar

Namun demikian lokasi titik-titik kisi tidak hanya pada sudut-sudut tapi dapat pula berada di bagian muka atau tengah (badan kisi). Oleh karena itu berdasarkan kemungkinan variasi lokasi titik kisi, A. Bravais (1850) menyatakan bahwa ada empat macam unit sel berbeda yang termasuk dalam tujuh sistem kisi kristal dasar, yaitu unit sel sederhana (*simple*), pusat badan

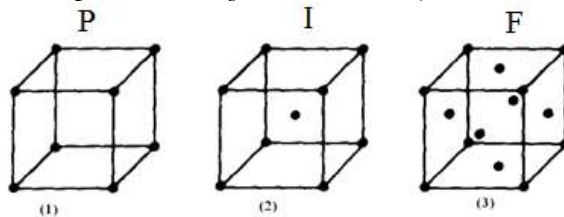
(*body centered*), pusat muka (*face centered*) dan pusat alas (*base centered*). Keempat jenis unit sel dan tujuh kristal dasar disebut juga 14 (empat belas) kisi Bravais

Keempat unit sel itu dibedakan atas dasar letak partikel-partikel yang menyusun unit sel, yaitu sebagai berikut :

- 1) Unit sel sederhana (*simple*) diberi kode P ; yaitu jika partikel-partikel berlokasi hanya pada setiap sudut unit sel.
- 2) Unit sel berpusat badan (*body centered*) diberi kode I, yaitu jika partikel-partikel berlokasi pada setiap sudut dan pusat unit sel.
- 3) Unit sel berpusat muka (*face centered*) diberi kode F, yaitu jika partikel-partikel berlokasi pada sudut-sudut dan pusat muka unit sel.
- 4) Unit sel berpusat alas (*base centered*) diberi kode C, yaitu jika partikel-partikel berlokasi pada sudut-sudut dan pusat muka unit sel.

Untuk kristal dasar kubus ada tiga jenis unit sel yaitu :

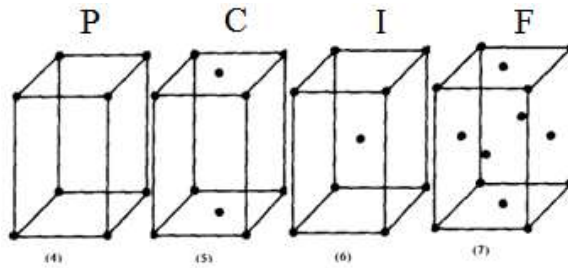
- kubus sederhana (*simple cubic/primitive*)
- kubus pusat badan (*body-centered cubic*)
- kubus pusat muka (*face-centered cubic*)



Gambar 1. 9 Tiga jenis unit sel kubus

Untuk kristal dasar ortorombik ada empat jenis unit sel, yaitu :

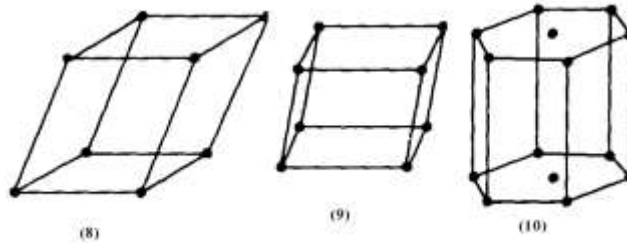
- ortorombik sederhana (*simple orthorhombic*)
- ortorombik berpusat alas (*base-centered orthorhombic*)
- ortorombik berpusat badan (*body-centered orthorhombic*)
- ortorombik berpusat muka (*face-centered orthorhombic*)



Gambar 1. 10 Empat jenis unit sel ortorombik

Untuk kristal dasar triklin, rombohedral dan heksagonal masing-masing hanya ada satu jenis unit sel, yaitu :

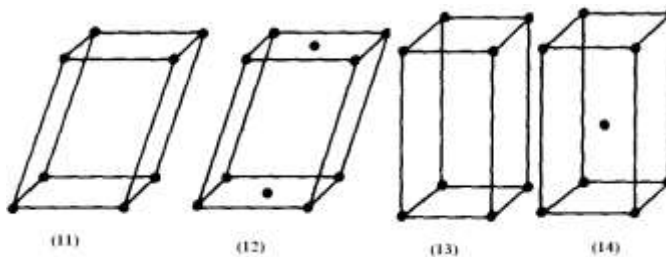
- triklin sederhana (*simple triclinic*)
- rombohedral (*rhombohedral*)
- heksagonal (*hexagonal*)



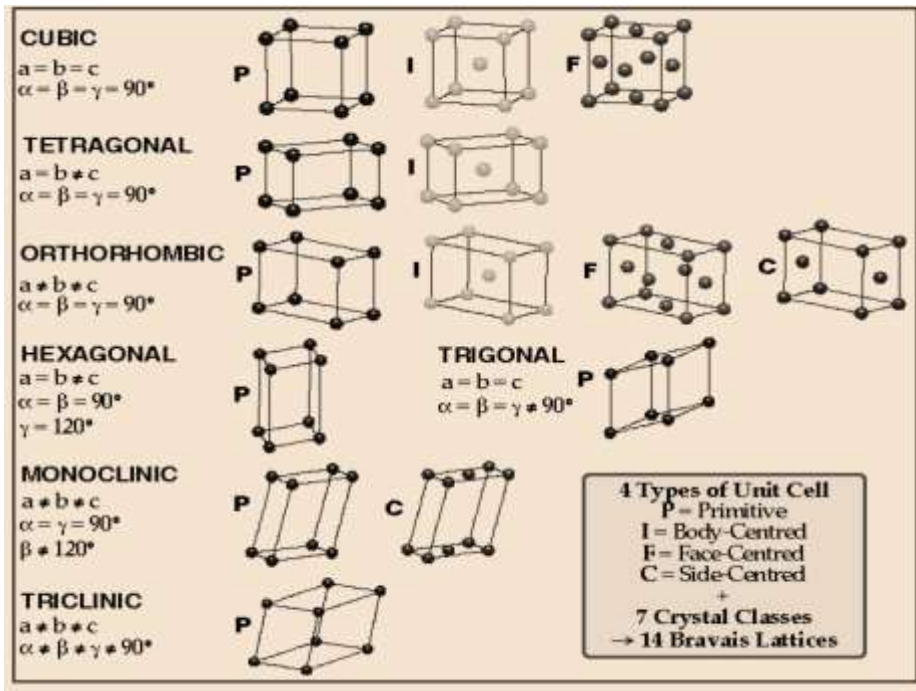
Gambar 1. 11. Triklin (8); rombohedral (9) ; heksagonal (10)

Untuk kristal dasar monoklin dan tetragonal masing-masing ada dua jenis unit sel, yaitu :

- monoklin sederhana (*simple monoclinic*)
- monoklin berpusat alas (*base-centered monoclinic*)
- tetragonal sederhana (*simple tetragonal*)
- tetragonal berpusat badan (*body-centered tetragonal*)



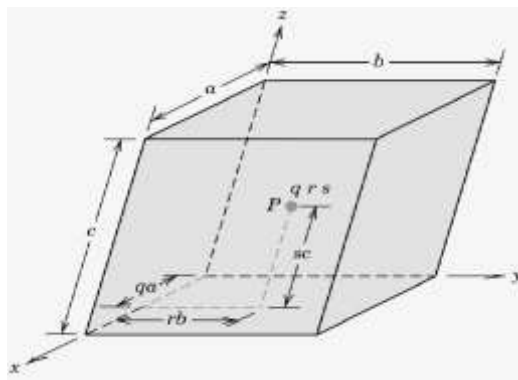
Gambar 1. 12 Monoklin P dan C (11;12)



Gambar 1. 13 Kisi Bravais : 4 jenis unit sel dan 7 kisi kristal

2. Penentuan Koordinat dalam Kisi

Berikut ini, perhatikan cara menentukan posisi partikel yang terdapat dalam kisi kristal kubus berbentuk tiga dimensi ruang



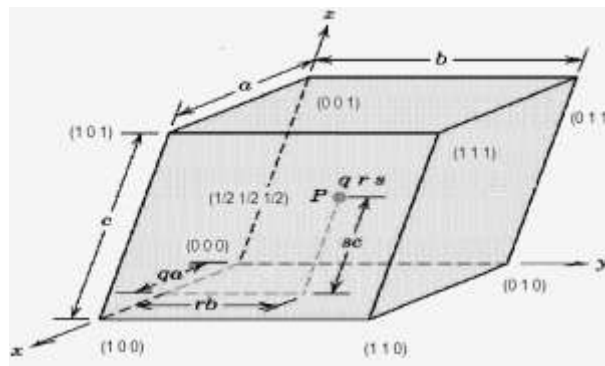
Gambar 1. 14 Penentuan koordinat tiga dimensi

Pada gambar 1.14 di atas setiap sisi a , b , dan c memiliki nilai 1. Posisi partikel P berada ditengah-tengah kubus, sehingga posisinya ditentukan dengan koordinat (q, r, s) .

- q dinyatakan dengan panjang qa pada sumbu x .
- r dinyatakan dengan panjang rb pada sumbu y
- s dinyatakan dengan panjang sc pada sumbu z

Oleh karena setiap titik koordinat merupakan bilangan hasil pembagian, maka P terletak pada koordinat $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Berdasarkan penentuan posisi partikel dengan cara di atas, kita dapat menentukan koordinat partikel-partikel yang menempati lokasi titik kisi pada setiap jenis unit sel. Untuk kubus berpusat badan (*bcc*), semua titik kisi berada pada sudut-sudut dan pada pusat seperti diperlihatkan pada gambar berikut ini :

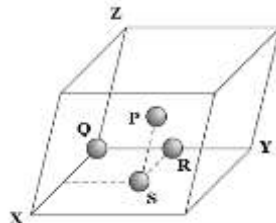


Gambar 1. 15 Koordinat tiga dimensi pada kubus berpusat badan

Berdasarkan gambar 1.15, dapat dilihat ada delapan titik sudut dengan koordinat masing-masing adalah $(0, 0, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(1, 0, 1)$, $(1, 1, 1)$, $(0, 1, 1)$. Sedangkan untuk koordinat pada pusat adalah $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Latihan soal :

- 1) Tentukanlah koordinat atom P, Q, R, S pada gambar berikut ini



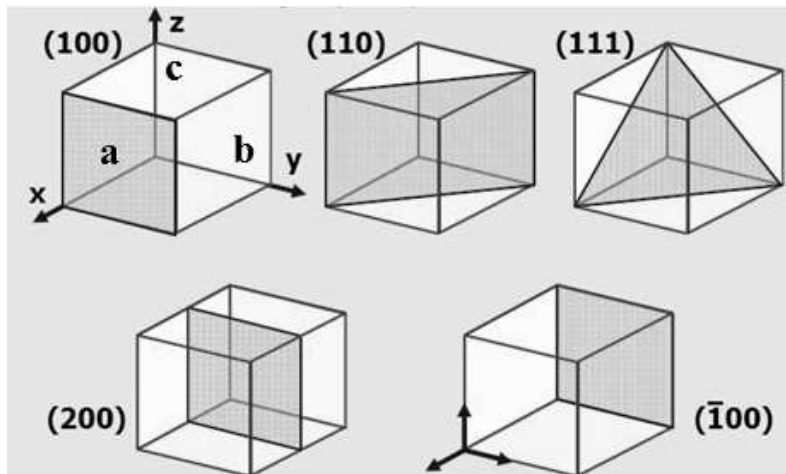
- 2) Cobalah anda tentukan sendiri koordinat semua titik kisi untuk unit sel pada kubus berpusat muka (*fcc*).

3. Vektor dan Bidang Kisi

Titik-titik kisi ruang dapat dianggap tersusun dalam sederet bidang sejajar dan mempunyai arah yang sama. Bidang ini disebut bidang kisi (*lattice plane*). Penampang luar kristal sejajar dengan bidang-bidang ini. Oleh karena bidang kisi merupakan irisan dari sebuah kristal bersifat dua dimensi, maka garis normal dari bidang irisan tersebut digunakan untuk mendiskripsikan bidang tadi.

Vektor dan bidang kisi dinyatakan oleh tiga indeks yang disebut dengan *indeks Miller*. Satu set bidang yang paralel dengan jarak yang seragam memiliki indeks Miller yang sama. Indeks untuk bidang kisi dituliskan dalam kurung (). Biasa dipakai tiga bilangan bulat, h , k dan l sehingga dituliskan $(h\ k\ l)$ tanpa menggunakan koma. Pada umumnya perpotongan bidang kisi, selalu sama dengan perbandingan perpotongan unit sel x , y , z atau kelipatan dari sederetan ha , kb , lc . Jika sebuah bidang sejajar dengan suatu sumbu maka indeks untuk aksis ini nilainya 0. Jika arah dari suatu bidang bernilai negatif, maka indeks diberi tanda garis di atasnya.

Contoh dari penamaan bidang kisi ditunjukkan pada gambar berikut ini



Gambar 1. 16 Indeks Miller untuk beberapa bidang kisi

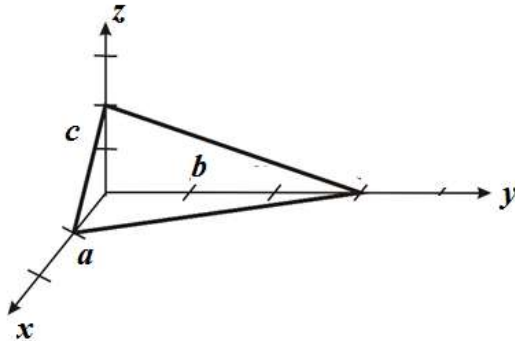
Pada gambar 1.16 diatas bidang kisi yang dinyatakan dengan indeks Miller (100) artinya bidang kisi tersebut memotong pada arah sumbu x dengan nilai 1, namun sejajar dengan sumbu y dan z (nilai ∞ : tak terhingga)

Langkah untuk memberikan indeks Miller dari suatu bidang kisi adalah sebagai berikut:

- Ambil titik asal (titik 0) dari bidang

- Tentukan nilai *intersep* (perpotongan) dari setiap aksis $(1/b)a$, $(1/k)b$, $(1/l)c$ dari titik asal.
- Jika intersep ∞ (tidak terhingga) atau bidang paralel dengan aksis maka indeksnya bernilai nol.

Contoh pada gambar di bawah ini, bidang kisi memotong sumbu x, y, dan z dari titik asal dengan perpotongan $1a$, $3b$ dan $2c$



Gambar 1. 17 Bidang kisi pada perpotongan $1a$, $3b$ dan $2c$

- Ubah setiap titik potong dengan menyatakan kebalikannya, yaitu $(1/b)$, $(1/k)$, $(1/l)$ dari titik asal, sehingga diperoleh $(1/1)$, $(1/3)$ dan $(1/2)$.
- Untuk mengubahnya menjadi indeks Miller, kalikan nilai $1/1$, $1/3$ dan $1/2$ dengan angka perbandingan yang terbesar, yaitu 6 .

$$h = 1/1 \times 6 = 6$$

$$l = 1/3 \times 6 = 2$$

$$m = 1/2 \times 6 = 3$$

- Dengan demikian diperoleh Indeks Miller untuk bidang kisi tersebut adalah ; $(6 \ 2 \ 3)$

Latihan Soal :

- 1) Suatu bidang kisi memotong sumbu x, dan y berturut-turut $2a$ dan b , serta sejajar dengan sumbu z.
 - a) Nyatakanlah bidang kisi tersebut dengan indeks Miller !
 - b) Gambarkanlah bidang kisi tersebut
- 2) Suatu bidang kisi memotong sumbu x pada $-1a$, serta sejajar sumbu y dan z
 - a) Nyatakanlah bidang kisi tersebut dengan indeks Miller !

b) Gambarkanlah bidang kisi tersebut

Arti fisis dari Miller indeks adalah indeks ini menyatakan:

- Orientasi dari bidang kisi melalui harga h , k dan l
- Jarak antar bidang, yaitu jarak antara bidang yang melewati titik asal dengan bidang berikutnya.
- Jarak dari satu set bidang (hkl) adalah jarak terpendek dari dua bidang yang berdekatan. Jarak merupakan fungsi dari (hkl), yang secara umum semakin besar harga indeks maka semakin kecil jarak antar bidang tersebut.

Jarak antar bidang dapat diperoleh dari pengukuran difraksi sinar X. Jarak ini sangat penting karena menentukan sistem kristal. Oleh karena itu, persamaan Bragg $2d \sin \theta = n \lambda$ dapat ditulis sebagai berikut :

$$\lambda = 2 \left(\frac{d}{n} \right) \sin \theta$$

Pada umumnya pantulan orde $- n$ dari suatu bidang kisi (hkl) dengan jarak antar bidang dianggap sebagai orde -1 , sehingga

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Untuk kisi berbentuk kubik, rumus dari jarak antar bidang hkl (d_{hkl}) dengan a = panjang rusuk adalah

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

Contoh soal :

Tentukan jarak antar bidang kisi (435) dalam kisi kubus dengan panjang rusuk a

Penyelesaian :

$$d_{435} = \frac{a}{\sqrt{(4^2 + 3^2 + 5^2)}} = \frac{a}{\sqrt{50}} = \frac{a}{5\sqrt{2}}$$

Berikut ini adalah indeks Miller untuk bidang kisi kristal kubus

- Kubus sederhana : (100), (110), (111)
- Kubus berpusat muka : (200), (220), (111)
- Kubus berpusat badan : (200), (110), (222)

Dengan menggunakan persamaan menghitung jarak antar bidang kisi di atas dapat dibuat perbandingan jarak bidang kisi untuk masing-masing kisi kristal kubus sebagai berikut :

Tabel 1. 1. Perbandingan jarak bidang kisi untuk kisi ruang kubus

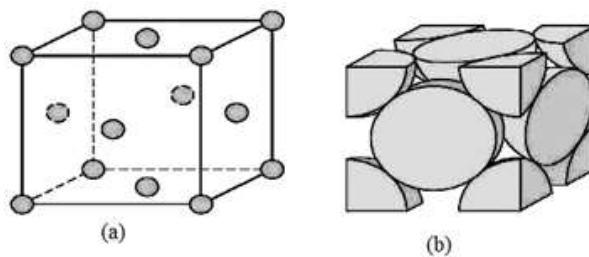
Jenis Kisi	Perbandingan harga d_{hkl}
Kubus sederhana	$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$
Kubus berpusat muka	$d_{200} : d_{220} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$
Kubus berpusat badan	$d_{200} : d_{110} : d_{222} = \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2\sqrt{3}}$

Latihan Soal :

- 1) Berdasarkan tabel 1.1 di atas, turunkanlah bagaimana cara menghitung masing-masing d_{hkl} dan memperoleh harga perbandingan untuk tiap-tiap jenis kisi tersebut
- 2) Cobalah anda gambarkan semua bidang kisi untuk kubus sederhana, kubus berpusat muka dan kubus berpusat badan sebagaimana dinyatakan dengan indeks Miller di atas !

4. Penentuan Jumlah Partikel dalam Unit Sel

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, bahwa setiap titik atau bulatan hitam pada unit sel hanyalah menyatakan lokasi partikel yang berada pada unit sel tersebut, bukan jumlah partikelnya. Hal itu karena setiap unit sel hanyalah sebagai unit dasar pembangun kisi kristal.



Gambar 1. 18 Unit sel kubus berpusat muka

Cobalah perhatikan gambar 1.18 di atas ! Sekalipun kita menggunakan 14 partikel untuk menggambar unit sel kubus berpusat muka (*fcc*), tidak benar untuk mengatakan bahwa unit sel mengandung atau terdiri dari 14 atom. Hal ini karena partikel-partikel yang terletak pada sudut digunakan bersama-sama dengan delapan unit sel yang berdekatan. Seperdelapan partikel sudut menempati satu unit sel, sehingga delapan partikel yang berada di sudut setara dengan satu partikel unit sel atau dihitung sebagai $1/8 \times 8 = 1$ partikel. partikel yang terletak di pusat muka

adalah $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ partikel, sehingga unit sel kubus berpusat muka (*fcc*) sebenarnya hanya mengandung empat partikel (atom) !

Dengan demikian, untuk menghitung jumlah partikel (atom) yang menempati satu unit sel, maka harus diperhatikan masing-masing titik lokasi tiap atom tersebut, yaitu :

- a) Partikel (atom) yang berada di titik sudut berbagi dengan 8 sel lain, jadi ada $\frac{1}{8}$ atom per sel
- b) Partikel (atom) yang berada pada rusuk (*side*) berbagi dengan 4 sel lain, jadi ada $\frac{1}{4}$ atom per sel
- c) Partikel (atom) yang berada pada muka (*face*) berbagi dengan 2 sel lain, jadi ada $\frac{1}{2}$ atom per sel
- d) Partikel (atom) yang berada dalam badan (*body*) ada 1 atom per sel (tidak berbagi dengan sel lain, karena ada di tengah)

Latihan soal ;

Dengan menggunakan prinsip sebagaimana di jelaskan di atas, coba anda hitung berapakah masing-masing jumlah atom yang terdapat pada unit sel :

- a) Kubus sederhana (*sc*) ?
- b) Kubus pusat badan (*bcc*) ?
- c) Heksagonal ?
- d) Tetragonal berpusat badan ?

5. Struktur Kemasan Rapat Pada Kristal Logam

Berbeda dengan benda-benda berbentuk kubus, tentu sangat sulit untuk menyusun benda-benda bulat agar tidak ada rongga di antaranya. Selalu saja terdapat rongga-rongga atau bagian-bagian yang kosong di antara benda-benda bulat tersebut. Namun demikian ada cara penyusunan tertentu, sehingga rongga-rongga tadi minimum atau sesedikit mungkin. Begitu juga partikel-partikel yang menyusun struktur kristal sebenarnya terkemas rapat dan sesedikit mungkin terdapat rongga-rongga agar mencapai energi potensial yang semimumum mungkin. Susunan semacam itu disebut struktur kemasan rapat (*closest packed structure*). Struktur kemasan rapat atau terjejal tersusun dari atom-atom yang sama. Struktur seperti ini terdapat pada padatan logam. Namun tentu untuk padatan ion seperti kristal NaCl, yang ukuran kationnya lebih kecil dari anion, maka strukturnya tidak membentuk struktur kemasan rapat.

a. Faktor Kemasan Rapat (APF)

Dari uraian di atas ada dua hal penting untuk membentuk struktur kemasan rapat, yaitu :1) Penyusunan struktur atom-atom yang

meminimalisir terdapatnya rongga-rongga, 2) Energi potensial harus paling rendah agar struktur stabil. Oleh karena itu faktor yang paling menentukan bagaimana suatu unit sel efisien atau tidaknya membentuk struktur kemasan rapat adalah faktor kemasan rapat (*atomic packing factor* = APF).

Bila dianggap atom-atom/partikel-partikel adalah bola-bola yang menempati kotak, maka faktor kemasan rapat (APF) dapat didefinisikan sebagai perbandingan total volume bola dalam kotak dengan volume kotak.

$$APF = \frac{\text{total volume atom dalam unit sel}}{\text{volume unit sel}}$$

Harga $APF \times 100 \%$ menunjukkan faktor efisiensi kemasan rapat atau bagian dari unit sel dari struktur yang terisi oleh partikel-partikel.

Berikut ini diuraikan bagaimana mengetahui APF setiap unit sel yang berbentuk kubus dan heksagonal.

1) APF kubus sederhana

Suatu kubus sederhana dapat digambarkan seperti terlihat pada gambar 1.19. Pada gambar 1.19.a dapat dilihat kisi kristal kubus yang tersusun dari beberapa unit sel dan setiap atom atau partikel dalam unit sel dikelilingi 6 partikel/atom tetangganya (gambar 1.19 b). Dengan demikian, bilangan koordinasi (# = jumlah atom tetangga) pada unit sel kubus = 6.

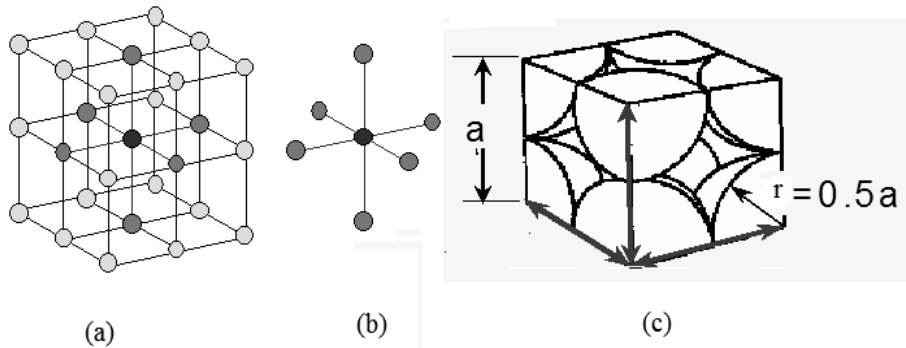
Gambar 1.19.c dapat digunakan untuk penentuan volume atom dan volume unit sel. Jika diasumsikan atom berbentuk bola, maka

- Volume atom = $\frac{4}{3} \pi r^3$ r = Jari-jari atom
- Panjang rusuk unit sel (a) sama dengan dua kali jari-jari atom r . Oleh karena sudut satuan sel kubus dianggap sebagai titik pusat atom, maka sama dengan dua kali jari-jari atom $r = 0,5 a$ atau $a = 2 r$.
- Rumus volume unit sel kubus sederhana adalah a^3 .
- Dengan mensubstitusi $a = 2r$, maka diperoleh volume unit sel kubus = $(2r)^3 = 8r^3$.
- Jumlah atom setiap unit sel kubus sederhana = 1 atom,
- APF untuk kubus sederhana dapat dihitung sebagai berikut :

$$APF = \frac{\text{Jumlah atom} \times \text{volume atom}}{\text{Volume sel satuan kubus sederhana}}$$

$$= \frac{1 \times \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{8r^3} = \frac{1}{6}\pi = 0,524$$

- Jadi faktor efisiensi kubus sederhana = $0,524 \times 100\% = 52,4 \%$



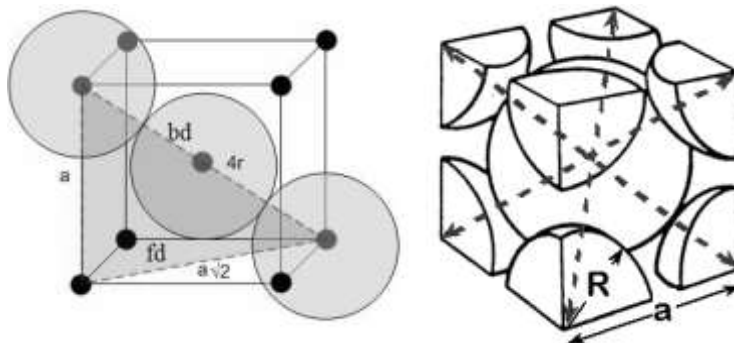
Gambar 1. 19 Unit sel kubus sederhana

Dengan demikian, apabila struktur kemasan rapat tersusun dari unit sel kubus sederhana maka yang terisi hanya 52,4 % atau hampir setengah bagian kisi ruang akan berupa memiliki rongga kosong sebesar 47,6%. Ini mencerminkan penyusunan kisi ruang dari unit sel kubus sederhana bukan termasuk struktur kemasan rapat.

2) APF kubus berpusat badan

Pada kubus berpusat badan, kedelapan atom di sudut bersentuhan dengan atom di pusat badan, seperti dapat dilihat pada gambar 1.20. Jumlah atom keseluruhan yang menempati satu unit sel adalah = $(1/8 \text{ atom/sudut} \times 8 \text{ sudut}) + 1 \text{ atom pusat} = 2 \text{ atom}$ dan memiliki bilangan koordinasi (#) nya = 8.

Panjang rusuk dinyatakan sebagai a . Diagonal badan (bd) adalah arah dari salah satu sudut kubus menuju sudut terjauh yang memotong badan kubus. Sedangkan diagonal muka (fd) merupakan suatu garis dari salah satu sudut puncak ke sudut lain yang berlawanan pada muka (sisi) yang sama.



Gambar 1. 20 Unit sel kubus pusat badan

- Panjang diagonal muka (fd) dan diagonal badan (bd) dapat dihitung dengan teorema pythagoras, yaitu :

Untuk panjang diagonal muka (fd): $fd^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$

$$\text{sehingga } fd = \sqrt{2a^2} = a\sqrt{2}$$

Untuk panjang diagonal badan: $bd^2 = fd^2 + a^2$

$$= a^2 + a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$\text{sehingga } bd = \sqrt{3a^2} = a\sqrt{3}$$

- Oleh karena pada kubus berpusat badan atom-atom bersentuhan sepanjang diagonal badan (bd), maka panjang diagonal badan (bd) = empat kali jari-jari atom ($4r$) atau $bd = 4r$.
- Selanjutnya diperoleh hubungan antara panjang rusuk a dengan jari-jari r sebagai berikut: $4r = a\sqrt{3}$ atau $r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
- Diketahui; volume atom = $\frac{4}{3}\pi r^3$, dengan mensubstitusikan harga r di atas diperoleh volume atom = $\frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3$
Sedangkan rumus volume unit sel kubus adalah a^3 .
- APF untuk kubus berpusat badan dapat dihitung dengan mensubstitusikan persamaan-persamaan di atas, sebagai berikut:

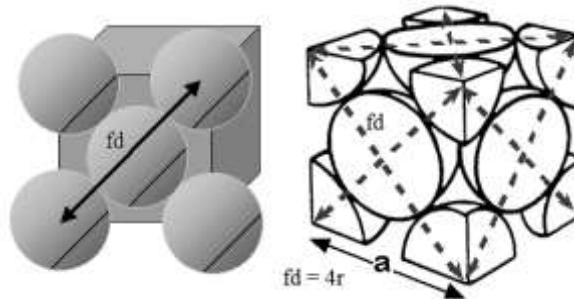
$$\begin{aligned} \text{APF} &= \frac{\text{Jumlah atom} \times \text{volume atom}}{\text{Volume sel satuan kubus berpusat muka}} \\ &= \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = 0,68 \end{aligned}$$

- Jadi faktor efisiensi kubus sederhana berpusat badan = $0,68 \times 100\% = 68\%$

Dengan demikian, apabila struktur kemasan rapat tersusun dari unit sel kubus berpusat badan maka yang terisi hanya 68%. Penyusunan kisi ruang dari unit sel kubus berpusat badan masih menyisakan rongga yang cukup besar (32%), sehingga bukan termasuk struktur kemasan rapat.

3) APF kubus berpusat muka

Pada kubus berpusat muka, ke delapan atom di sudut bersentuhan dengan atom di bagian muka. Sedangkan atom-atom pada bagian muka (ada 6 bagian muka) berbagi dengan atom di muka unit sel yang lain, seperti dapat dilihat pada gambar 1.21. Jumlah atom keseluruhan yang menempati satu unit sel kubus berpusat muka adalah = $(1/8 \text{ atom/sudut} \times 8 \text{ sudut}) + (1/2 \text{ atom/muka} \times 6 \text{ muka}) = 4 \text{ atom}$ dan memiliki bilangan koordinasi (#) nya = 12



Gambar 1. 21 Unit sel kubus pusat muka

- Pada kubus pusat muka, panjang diagonal muka (fd) ditentukan oleh panjang rusuk a . Dengan menggunakan teorema Pythagoras, seperti telah dibahas di atas, diperoleh : $fd = \sqrt{2a^2} = a\sqrt{2}$
- Berdasarkan gambar 1.21 dapat dilihat bahwa panjang diagonal muka (fd) = 4 kali jari-jari atom atau $fd = 4r$
- Selanjutnya diperoleh hubungan antara a dan r , dengan mensubstitusikan persamaan di atas

$$4r = a\sqrt{2} \text{ atau } r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

- Diketahui ; volume atom = $\frac{4}{3} \pi r^3$, dengan mensubstitusikan harga r di atas diperoleh

$$\text{volume atom} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3$$

Sedangkan rumus volume unit sel kubus adalah a^3 .

- APF untuk kubus berpusat badan dapat dihitung dengan mensubstitusikan persamaan-persamaan di atas, sebagai berikut :

$$\text{APF} = \frac{\text{Jumlah atom} \times \text{volume atom}}{\text{Volume unit sel kubus berpusat muka}}$$

$$= \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = 0,74$$

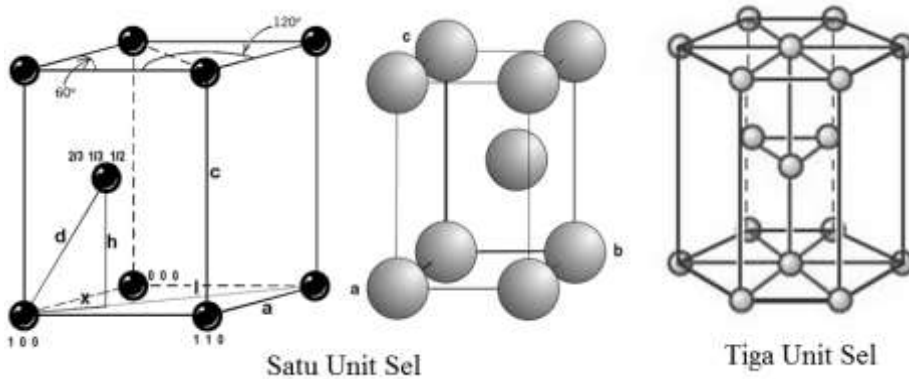
- Jadi faktor efisiensi kubus berpusat muka = $0,74 \times 100\% = 74\%$

4) APF untuk Heksagonal

Tidak seperti pada kisi kubus yang memiliki panjang rusuk yang sama, panjang rusuk kisi heksagonal $a = b \neq c$. Rasio panjang rusuk c/a diketahui = 1,63 atau $\sqrt{\frac{8}{3}}$.

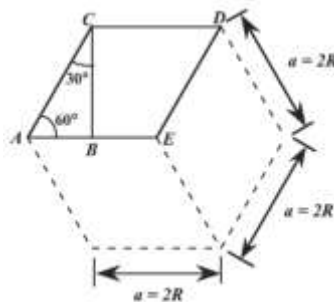
Jumlah atom yang menempati kisi heksagonal adalah 2 atom di dalam unit sel, yaitu 1/8 atom pada setiap sudut kisi dan 1 atom pada posisi di titik koordinat $(2/3, 1/3, 1/2)$ dan memiliki bilangan koordinasi (#) 12 .

Pada gambar 1.22 ada dua cara penggambaran kisi heksagonal , yaitu dengan satu unit sel dan tiga unit sel. Perhatikan posisi atom yang berada di dalam unit sel. Apabila digambarkan dengan tiga unit sel tampak berbentuk heksagonal sempurna dengan jumlah atom sebanyak $(2 \text{ atom/unit sel} \times 3 \text{ unit sel}) = 6 \text{ atom}$.



Gambar 1. 22 Kisi Heksagonal

- Volume heksagonal $V_H = (\text{luas alas heksagonal} \times \text{tinggi rusuk})$
Oleh karena alas heksagonal berbentuk jajaran genjang, maka harus ditentukan dahulu persamaan menghitung luas alas persegi panjang.
Gambar 1.23 potongan bagian alas heksagonal yang diberi notasi ACDE



Gambar 1. 23 Potongan bagian alas heksagonal

- Luas alas ACDE adalah panjang CD dikali tinggi BC.
Panjang CD = panjang rusuk (a) atau 2 x jari-jari ($2r$)
Panjang BC = $2r \cos 30^\circ = \frac{2r\sqrt{3}}{2} = r\sqrt{3}$

Luas alas ACDE = panjang CD X panjang BC

Heksagonal sempurna dibentuk oleh 3 unit heksagonal, sehingga luas seluruh alas heksagonal = 3 (CD X BC)

$$= 3 \cdot 2r (r\sqrt{3}) = 6 r^2\sqrt{3}$$

Karena $c = 1,633a = 2r (1,633)$

$$\begin{aligned} \text{Maka Volume heksagonal} = V_H &= 6 r^2\sqrt{3} \times c = 6 r^2\sqrt{3} \times 2r (1,633) \\ &= 12 \sqrt{3} (1,633)r^3 \end{aligned}$$

- Diketahui ; volume atom = $\frac{4}{3} \pi r^3$

APF untuk heksagonal sempurna dapat dihitung dengan mensubstitusikan persamaan-persamaan di atas, sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{APF} &= \frac{\text{Jumlah atom} \times \text{volume atom}}{\text{Volume heksagonal}} \\ &= \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{12 \sqrt{3} (1,633)r^3} = \frac{8(3,14).r^3}{33,94 r^3} = 0,74 \end{aligned}$$

- Jadi faktor efisiensi heksagonal sempurna =
0,74 x 100% = 74 %

Dengan demikian, apabila struktur kemasan rapat tersusun dari unit sel kubus berpusat muka atau heksagonal maka terisi maksimal 74 %, sehingga keduanya termasuk struktur kemasan rapat. Berikut ini tabel ringkasan hubungan kisi dengan APF

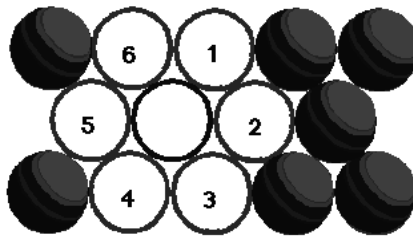
Tabel 1. 2 Ringkasan hubungan kisi dengan APF

Jenis Kisi	Bilangan koordinasi (#)	APF	Faktor Efisiensi (%)	Arah kemasan rapat	Panjang rusuk (a)
Kubus Sederhana (sc)	6	0,52	52	sudut kubus	$a=2r$
Kubus berpusat badan (bcc)	8	0,68	68	diagonal badan	$a= \frac{4r}{\sqrt{3}}$
Kubus berpusat muka (fcc)	12	0,74	74	diagonal muka	$a= \frac{4r}{\sqrt{2}}$

Heksagonal kemasan rapat (<i>hcp</i>)	12	0,74	74	sisi heksagonal	$a = 2r$ $c = 1,63a$
---	----	------	----	-----------------	-------------------------

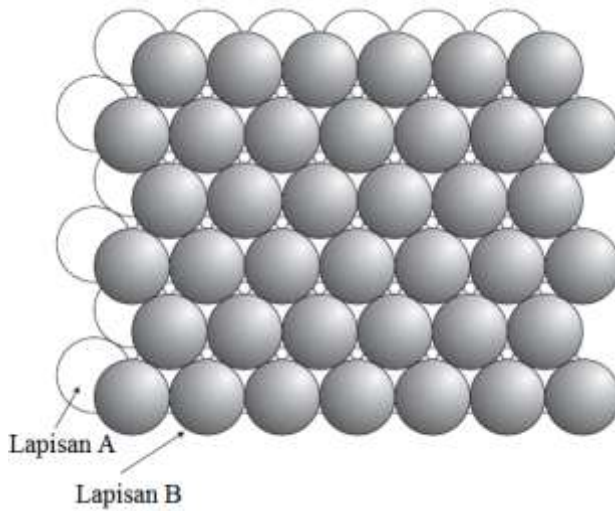
b. Struktur Kemasan Rapat

Berdasarkan perhitungan APF di atas, dapat diketahui bahwa ada dua macam struktur kemasan rapat, yaitu kemasan rapat heksagonal (*hcp* = *hexagonal closest packet*) dan kemasan rapat kubus (*ccp* = *cubic closest packet*) yang dibentuk oleh kubus berpusat muka (*fcc*). Bagaimana struktur kemasan rapat tersusun? Bayangkan apabila kita memiliki suatu lapisan yang terdiri dari benda-benda bulat yang identik (lapisan A) yang setiap bulatannya bersentuhan dengan enam bulatan lainnya di sekelilingnya membentuk heksagonal.



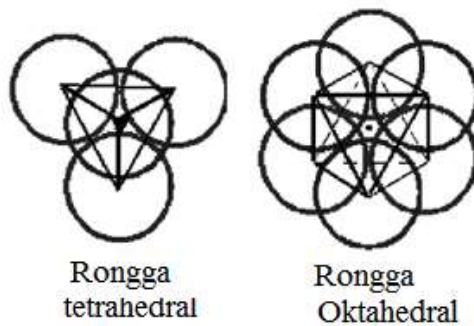
Gambar 1. 24 Lapisan Pertama

Dapat dilihat pada gambar 1.24 di atas, di antara bulatan tersebut terdapat rongga. Apabila bulatan-bulatan berukuran sama disusun pada lapisan berikutnya (lapisan kedua), maka lapisan yang sama akan terbentuk lagi.



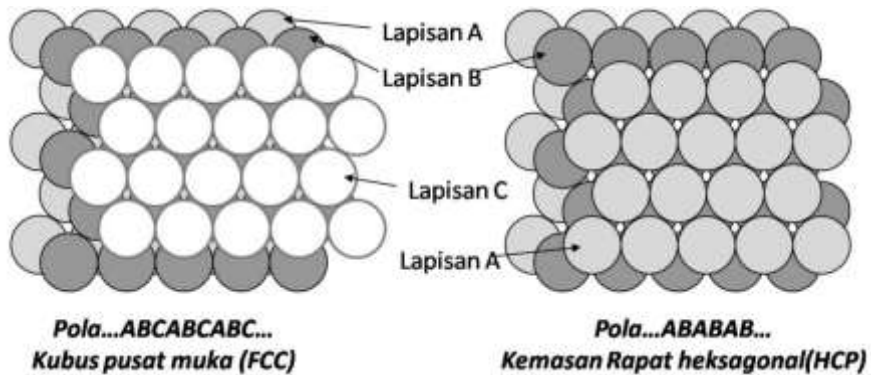
Gambar 1. 25 Lapisan Kedua (Pola A B)

Juga terdapat ruangan kosong atau rongga-rongga pada lapisan B, tetapi sekarang terdapat dua jenis rongga, yaitu rongga tetrahedral dan rongga oktahedral. Rongga tetrahedral dikelilingi oleh empat bola tetangganya mempunyai bentuk V dan rongga oktahedral dikelilingi enam bola tetangganya mempunyai bentuk \star .



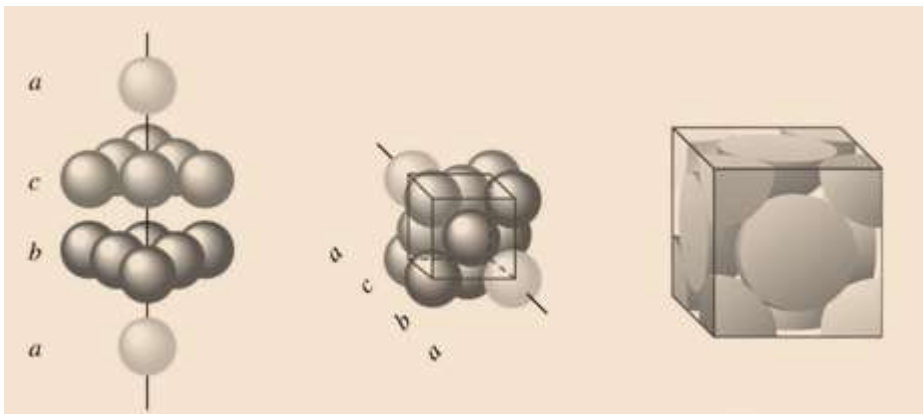
Gambar 1. 26. Dua jenis rongga pada lapisan kedua

Pada susunan susunan kemasan rapat kubus (*cubic closest packed, ccp*), semua rongga oktahedral tertutup. Bulatan-bulatan pada lapisan ketiga tidak sejajar dengan yang terdapat pada lapisan A, karena itu disebut lapisan C. Struktur akan berulang kembali setelah penambahan lapisan keempat. Sehingga susunan lapisan-lapisan menurut urutan A B C A B C ... dst. Struktur ini sering juga disebut kubus pusat muka atau "*face centered cubic*" (*fcc*).



Gambar 1. 27 Lapisan Ketiga Membentuk Pola ABC dan ABAB

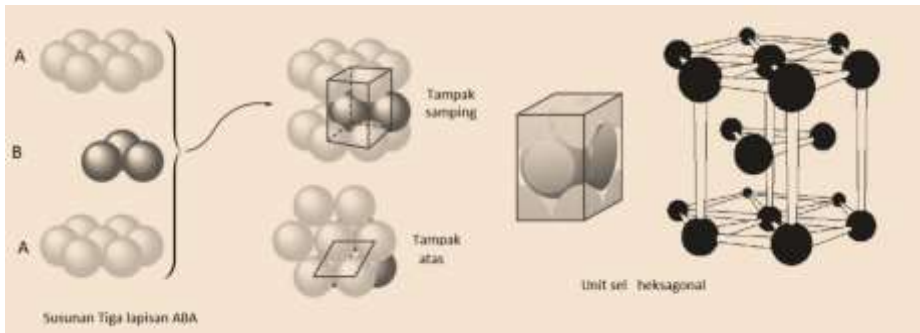
Struktur susunan kemasan rapat kubus mempunyai unit sel kubus pusat muka yang dapat dilihat dari dua sudut pandang seperti terlihat pada gambar 1.28 berikut ini :



Gambar 1. 28 Struktur Kemasan Rapat Kubus

Keterangan : Unit sel menunjukkan urutan simetri berupa kubus pusat muka dengan parameter : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ada 4 partikel dalam tiap unit sel dengan koordinat : $(0, 0, 0)$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Unit sel untuk dari struktur kemasan rapat heksagonal (hcp) dapat dilihat pada gambar 1.29 berikut ini :



Gambar 1. 29 Struktur kemasan rapat heksagonal

Keterangan : *Unit sel menunjukkan urutan simetri penuh berupa heksagonal dengan parameter $a = b, c = 1,63 a, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$. Dalam tiap unit sel ada 2 partikel pada koordinat $(0,0,0) (2/3, 1/3, 1/2)$*

c. Kerapatan Teoritis (Massa Jenis) Logam

Atas dasar pengetahuan mengenai jenis struktur kemasan rapat atau kisi kristalnya, kerapatan (massa jenis) logam atau densitas dapat dihitung secara teoritis.

Massa jenis teoritis logam dapat dihitung dari perbandingan massa unit sel dibagi dengan volume unit sel :

$$\text{Massa jenis} = \frac{\text{massa unit sel}}{\text{Volume unit sel}}$$

$$\text{atau} \quad \rho = \frac{n \cdot A}{V_c \cdot N_A}$$

Keterangan :

ρ = massa jenis (gram/cm³)

n = jumlah atom tiap unit sel

A = massa molar atom (gram/mol)

V_c = volume tiap unit sel (cm³ /unit sel)

N_A = bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ atom/mol)

Cara menghitung volume setiap unit sel lihat kembali pada halaman sebelumnya.

Contoh soal :

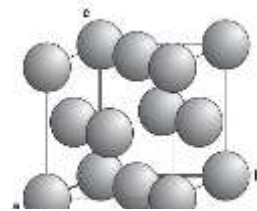
Kristal logam tembaga (Cu) dengan massa molar 63,55 gram/mol tersusun dari unit sel seperti terlihat pada digambarkan berikut ini :

Diketahui jari-jari atom tembaga (r) = 0,128 nm.

- 1) Hitunglah volume unit sel !
- 2) Berapakah massa jenis teoritis tembaga ?

Jawab :

- 1) Perhatikan bahwa unit sel penyusun tembaga termasuk unit sel kubus berpusat muka (*fcc*), sehingga terdapat 4 atom/unit sel.



Gambar 1. 30 Unit sel penyusun logam tembaga

Untuk fcc diketahui panjang rusuk = $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$

Ubahlah satuan jari-jari atom tembaga ke cm ($1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm}$), sehingga jari-jari atom tembaga = $0,128 \times 10^{-7} \text{ cm} = \text{cm}$

$$\begin{aligned} \text{Volume per unit sel kubus berpusat muka} &= a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 \\ &= \left(\frac{4 \cdot 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{2}}\right)^3 = 4,75 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

- 2) Massa jenis teoritis

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{n \cdot A}{V_c \cdot N_A} = \frac{4 \text{ atom} \times 63,55 \text{ g/mol}}{(4,75 \times 10^{-23}) \text{ cm}^3 \times 6,02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}} = \\ &= 8,89 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Bandingkan harga massa jenis teoritis tersebut dengan massa jenis yang ditentukan berdasarkan hasil eksperimen pada suhu 20°C seperti terlihat pada tabel 1.3 berikut ini

Tabel 1. 3 Massa jenis aktual beberapa logam pada suhu 30°C

No	Unsur	Massa molar (gram/mol)	Massa Jenis (g/cm ³)	Jenis Kisi	Jari-jari atom (nm)
1	Al	26,981	2,71	fcc	0,143
2	Au	196,97	19,32	fcc	0,144
3	Ba	137,33	3,5	bcc	0,217
4	Be	9,012	1,85	hcp	0,114
5	Cd	112,41	8,65	hcp	0,149
6	Ca	40,08	1,55	fcc	0,197
7	Cs	132,91	1,87	bcc	0,265
8	Cr	52,00	7,19	bcc	0,125
9	Co	58,93	8,9	fcc	0,128
10	Cu	63,55	8,94	fcc	0,128

Contoh Soal campuran :

1. Logam kromium mengkristal dalam bentuk kubus berpusat badan dan mempunyai massa jenis teoritis = $7,15 \text{ g/cm}^3$. Hitunglah jari-jari atom kromium dalam nm (nano meter)!

Jawab :

Jumlah atom dalam unit sel kubus pusat badan = 2

Massa molar Cr = $52,00 \text{ g/mol}$

Volume unit sel kubus pusat badan = a^3

$$\rho = \frac{n \cdot A}{V_c \cdot N_A}$$

$$7,15 \text{ g/cm}^3 = \frac{2 \text{ atom} \times 52,00 \text{ g/mol}}{a^3 \times 6,02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}}$$

dari perhitungan di atas, dapat diketahui

panjang rusuk $a = 2,89 \times 10^{-8} \text{ cm}$

Hubungan panjang rusuk dengan jari-jari atom : $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

$$\begin{aligned} \text{sehingga jari-jari atom (r)} &= \frac{a\sqrt{3}}{4} \\ &= \frac{2,89 \times 10^{-8} \sqrt{3}}{4} \\ &= 1,25 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0,125 \text{ nm} \end{aligned}$$

2. Zirconium mengadopsi struktur kemasan rapat HCP dan massa jenisnya $6,51 \text{ g/cm}^3$.
 - a) Berapakah volume unit sel (dalam satuan cm^3) ;
 - b) Jika rasio rusuk c/a adalah 1,593, hitunglah c dan a (dalam satuan nm) !

Jawab :

- a) Massa molar Zr = $91,22 \text{ g/mol} \rightarrow \rho = 6,51 \text{ g/cm}^3$

Jumlah atom per unit sel heksagonal sempurna = 6

$$\rho = \frac{n \cdot A}{V_H \cdot N_A}$$

$$6,51 \text{ g/cm}^3 = \frac{6 \text{ atom} \times 91,22 \text{ g/mol}}{V_H \times 6,02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}}$$

$$\begin{aligned} V_H &= \frac{6 \text{ atom} \times 91,22 \text{ g/mol}}{6,51 \text{ g/cm}^3 \times 6,02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}} \\ &= 1,396 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

- b) Volume unit sel heksagonal sempurna = $V_H = 6 r^2 c \sqrt{3}$
(lihat hal 24)

Karena $a = 2 r$, maka $r = \frac{1}{2} a$

$$V_H = 6 r^2 c \sqrt{3} = 6 \left(\frac{1}{2} a\right)^2 c \sqrt{3} = \frac{a^2 c \cdot 3\sqrt{3}}{2}$$

diketahui $c = 1,593 a$ dan $V_H = 1,396 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

Disubstitusikan menjadi

$$1,396 \times 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{unit sel} = \frac{a^2(1,593a) \times 3\sqrt{3}}{2}$$

Panjang rusuk $a =$

$$a = \left[\frac{(2)(1,396 \times 10^{-22} \text{ cm}^3)}{(1,593)(3\sqrt{3})} \right] = 3,23 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0,323 \text{ nm}$$

Panjang rusuk $c =$

$$c = 1,593 a = 1,593 \times 0,323 \text{ nm} = 0,515 \text{ nm}$$

3. Kalium mengkristal dalam bentuk kubus berpusat badan dengan massa jenis $0,856 \text{ g/cm}^3$. Hitung panjang rusuk unit sel dan jarak antar bidang kisi yang memiliki indeks Miller (200), (110), (222) dalam satuan Angstrom (Å^0)!

Jawab :Diketahui :

Jumlah atom per unit sel kubus berpusat badan = 2 atom

Massa molar kalium = $39,1 \text{ g/mol}$

Massa jenis $\rho = 0,856 \text{ g/cm}^3$

Volume unit sel kubus = a^3

Ditanyakan : Panjang rusuk (a) ? dan jarak antar bidang (d)

$$\rho = \frac{n \cdot A}{V_c \cdot N_A}$$

$$0,856 \text{ g/cm}^3 = \frac{2 \text{ atom} \times 39,1 \text{ g/mol}}{a^3 \times 6,02 \times 10^{23} \text{ atom/mol}}$$

dari perhitungan di atas, dapat diketahui

panjang rusuk $a = 5,34 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5,34 \text{ Å}^0$

$1 \text{ Å}^0 (\text{angstrom}) = 10^{-8} \text{ cm}$

Untuk menghitung jarak antar bidang (d) gunakan persamaan :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

untuk bidang kisi (200)

$$d_{200} = \frac{5,34 \text{ Å}^0}{\sqrt{(2^2 + 0^2 + 0^2)}} = \frac{5,34 \text{ Å}^0}{\sqrt{4}} = 2,67 \text{ Å}^0$$

untuk bidang kisi (100)

$$d_{100} = \frac{5,34 \text{ Å}^0}{\sqrt{(1^2 + 1^2 + 0^2)}} = \frac{5,34 \text{ Å}^0}{\sqrt{2}} = 3,77 \text{ Å}^0$$

untuk bidang kisi (222)

$$d_{222} = \frac{5,34 \text{ \AA}^0}{\sqrt{(2^2+2^2+2)}} = \frac{5,34 \text{ \AA}^0}{\sqrt{12}} = 1,54 \text{ \AA}^0$$

4. Suatu logam mengkristal dalam bentuk kubus berpusat badan. Jika panjang rusuk kubus = $4,09 \text{ \AA}^0$. Hitung jarak antara dua inti atom terdekat.

Jawab :

Dalam kubus berpusat badan, atom-atom bersinggungan sepanjang diagonal badan ($bd = a\sqrt{3}$).

Jarak antar inti antara dua inti atom terdekat adalah setengah panjang dari diagonal badan ($1/2 \text{ } bd$)

Jadi jarak antar inti antara dua inti atom terdekat : $1/2 \times a\sqrt{3}$

$$= 1/2 \cdot 4,09 \text{ \AA}^0 \sqrt{3} = 3,54 \text{ \AA}^0$$

D.PENGGOLONGAN KRISTAL

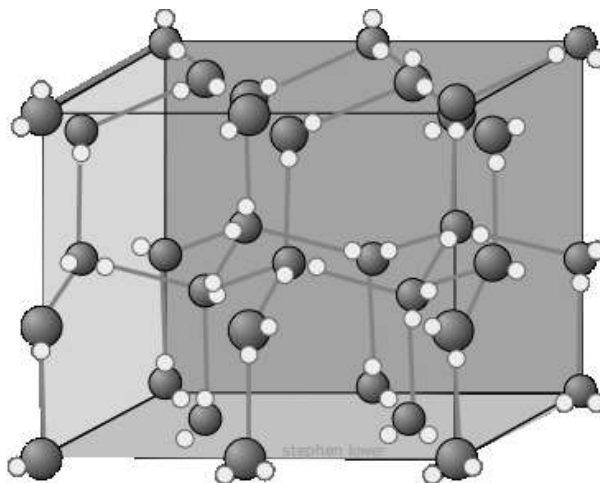
Sebagaimana diketahui, terdapat berbagai jenis ikatan kimia, yaitu ikatan ion, ikatan kovalen, ikatan logam dan gaya antar molekul/atom. Zat padat dapat digolongkan berdasarkan jenis ikatan, yaitu ion kovalen, logam dan van der Waals, sehingga dikenal ada empat golongan kristal yaitu : *kristal molekul, kristal kovalen, kristal ion dan kristal logam*. Penggolongan kristal atas dasar jenis ikatan itu tentu dilakukan berdasarkan pada pengamatan melalui percobaan, seperti pengamatan terhadap sifat-sifat daya hantar listrik, kekerasan, titik leleh dan sebagainya. Hasil pengamatan itu kemudian digabungkan dengan pengetahuan kimiawi atom-atom yang terlibat.

1. Kristal Molekul

Dalam kristal molekul setiap titik kisi ditempati molekul atau atom-atom yang terikat oleh gaya Van der Waals dan/atau ikatan hidrogen. Seperti telah anda pelajari, bahwa gaya Vander Waals dapat berupa antara lain gaya dipol-dipol sesaat dan gaya dipol-dipol permanen. Berikut beberapa contoh padatan yang termasuk kristal molekul :

- Dalam kristal *molekul non polar* seperti Ar (padat) dan O₂ (padat) bekerja *gaya dipol dipol sesaat* sebagai gaya tarik antar molekul.
- Dalam zat yang polar, seperti SO₂ (padat) bekerja *gaya tarik dipol-dipol permanen*.
- Dalam padatan H₂O (es), NH₃ (padat) dan HF (padat) bekerja *ikatan hidrogen*.

Oleh karena atraksi antar molekul dalam kristal molekul relatif lemah, jika dibandingkan dengan yang berikatan kovalen atau ion, maka zat kristal molekul umumnya lunak dan mempunyai titik leleh rendah.



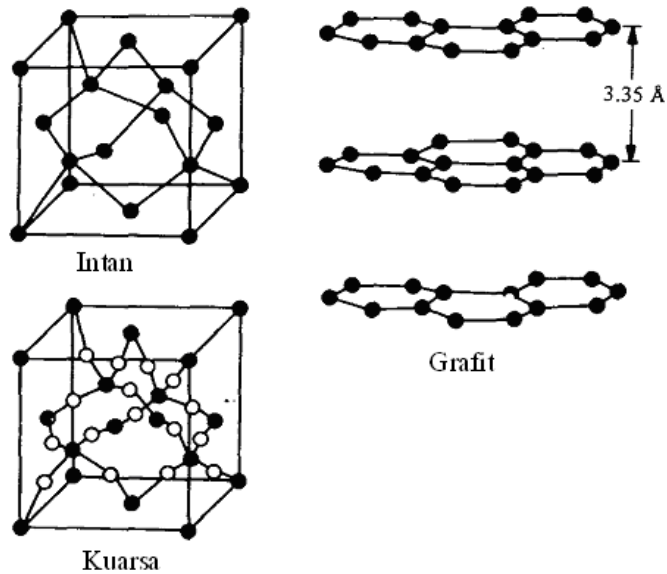
Gambar 1. 31 Struktur Kristal Es. Ikatan hidrogen digambarkan dengan garis panjang antara O dan H

2. Kristal Kovalen

Dalam kristal kovalen, atom satu dengan atom tetangga berikatan kovalen sehingga terjadi *struktur jaringan* membentuk *molekul tunggal*, sehingga padatnya keras dan mempunyai titik leleh yang sangat tinggi. Contoh zat yang mempunyai struktur kristal kovalen adalah SiO₂ (quartz) dan SiC (Karbundum), dan intan.

Struktur intan terbentuk berdasarkan unit sel kubus berpusat muka (*face centered cubic*). Ada delapan atom karbon pada pusat kubus, enam atom karbon pada pusat muka dan lebih dari empat atom karbon yang terdapat dalam unit selnya. Setiap atom terikat secara *tetrahedral* dengan empat atom lainnya. Ikatan ini sangat kuat sehingga intan sangat keras. Jarak antar atom C – C adalah 1,54 Å⁰ yang sama dengan jarak C – C pada etana.

Dalam grafit, setiap atom karbon terikat kepada tiga atom karbon lainnya. Jarak C – C adalah 1,42 Å⁰. yang hampir sama dengan jarak ikatan C-C pada benzena. Terdapat lapisan yang terikat bersama-sama melalui gaya yang lemah. Akibatnya grafit mudah mengalami deformasi pada arah yang paralel dengan lapisannya.



Gambar 1. 32 Struktur Kristal Kovalen untuk intan, grafit dan kuarsa

3. Kristal Ion

Dalam kristal ion, ion-ion terletak pada titik-titik kisi dan atraksi antar partikel disebabkan oleh *gaya elektrostatis* yang kuat. Dengan demikian kristal seperti itu mempunyai titik leleh tinggi dan sangat keras, namun rapuh. Kristal ion merupakan penghantar listrik yang buruk karena ion-ion terpacu erat pada kisi yang kaku. Akan tetapi jika zat padat ion dilelehkan akan menjadi penghantar listrik yang baik karena sekarang ion-ion bebas bergerak ke seluruh bagian zat.

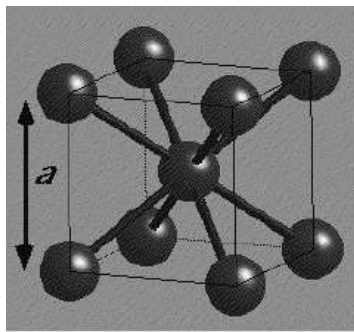
4. Kristal Logam

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, kristal logam terbentuk dari *struktur kemasan rapat* atau *terjejal*. Pada kristal logam, ion positif terletak pada titik-titik kisi kristal, yang dikelilingi oleh elektron valensi dari semua atom logam dalam kisi itu. Elektron dikatakan *terdelokalisasi* pada seluruh kisi kristal, sehingga logam dapat menghantarkan arus listrik. Atraksi elektrostatis terjadi antara ion-ion positif dan lautan elektron.

Struktur kemasan rapat yang umum dimiliki oleh logam adalah struktur kemasan rapat kubus (*cp* atau *fcc*) dan struktur kemasan rapat heksagonal (*hcp*). Logam dengan struktur *cp* (*fcc*) mempunyai delapan bidang geser yang simetris, sehingga berhubungan erat dengan kemudahannya untuk dibengkokkan atau dibentuk (ditempa) (Contoh : Al,

Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Ni dan Pb). Logam dengan struktur hcp mempunyai satu bidang geser, sehingga bersifat rapuh (contoh : Co, Mg, Ti dan Zn)

Namun demikian tidak semua logam mempunyai struktur kemasan rapat. Beberapa logam mengambil bentuk susunan kubus berpusat badan atau "Body centered cubic" (bcc). Pada susunan bcc satu lapisan partikel tersusun sedemikian rupa sehingga tiap 1 partikel mempunyai 4 partikel tetangga terdekatnya. Pada lapisan di atas dan di bawahnya, partikel-partikel menempati cekungan-cekungan sehingga susunan ini dapat dilambangkan $x y x y x y \dots$ dst, Bilangan koordinasinya 8 sehingga kurang rapat dibandingkan dengan struktur kemasan rapat yang lain. Pada setiap unit sel bcc hanya mengandung dua partikel.

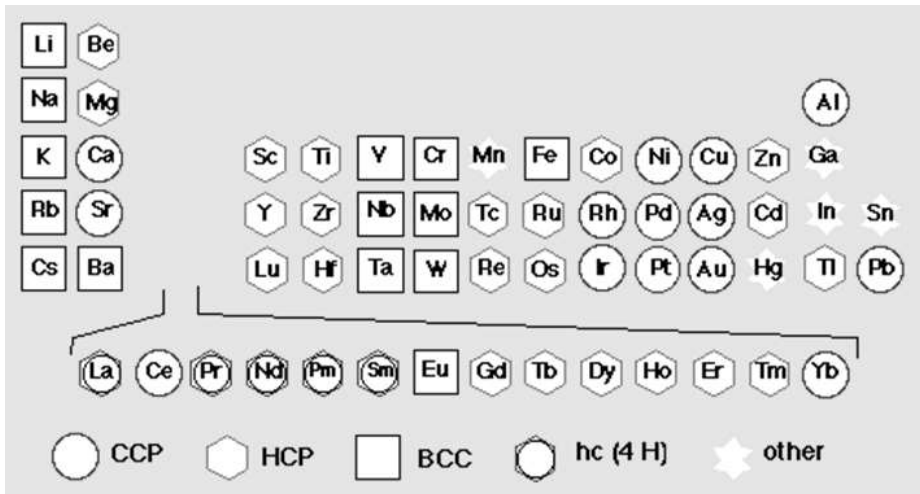


Gambar 1. 33 Struktur bcc

Umumnya logam-logam dengan bilangan oksidasi rendah berada dalam struktur bcc, sehingga sifatnya tidak sekeras logam dengan struktur *ccp* dan *hcp* (contoh : Ba, Cs, Cr, Fe, K, dan W).

Banyak logam yang strukturnya dapat berbeda-beda pada suhu dan tekanan yang berbeda. Gejala ini disebut *polimorfisme*. Beberapa logam deret Lantanida memiliki struktur kemasan rapat yang lebih kompleks berupa gabungan hcp dan ccp (4h).

Berikut ini sistem periodik yang menunjukkan jenis kristal yang dimiliki logam-logam :

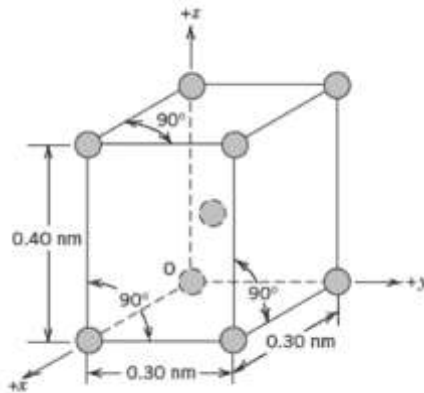


Gambar 1. 34 Sistem periodik jenis Kristal logam

SOAL-SOAL LATIHAN

1. Jelaskanlah perbedaan sifat antara zat padat amorf dan zat padat kristal ?
2. Suatu bidang kisi memotong sumbu-sumbu pada kelipatan : $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ dari satuan jarak. Tentukan indeks Miller bidang kisi tersebut dan gambarkanlah ?
3. Unit sel dari kristal emas (massa molar = 196,97 g/mol) mengadopsi kubus pusat muka (*fcc*). Panjang unit sel adalah 0,4078 nm. Hitunglah volume satu unit sel dan massa jenis teoritis emas ?
4. Besi (massa molar = 56 g/mol) mengkristal dalam bentuk kisi kristal kubus pusat badan (*bcc*) dengan panjang rusuk 2,861 Å.
 - a) Hitunglah massa jenis teoritis besi dan jari-jari atom besi !
 - b) Jika besi juga dapat mengkristal dalam bentuk *fcc* (dengan asumsi jari-jari atom besi tetap), hitunglah massa jenis teoritis besi dalam bentuk *fcc* !
5. Kadmium (massa molar = 112,41 g/mol) mengadopsi struktur kemasan rapat HCP dan jari-jari atomnya = 0,149 nm. Jika rasio rusuk c/a adalah 1,633
 - a) Berapakah volume unit sel heksagonal sempurna (dalam satuan cm^3) ?
 - b) Hitunglah massa jenis teoritis kadmium !

6. Suatu logam yang mengadopsi struktur kemasan rapat HCP memiliki massa jenisnya $1,846 \text{ g/cm}^3$. Jari-jari atom logam tersebut adalah $= 0,114 \text{ nm}$. Jika rasio rusuk c/a adalah $1,593$
 - c) Berapakah volume unit sel (dalam satuan cm^3)?
 - d) Hitunglah massa molar logam tersebut!
5. Paladium mengkristal dalam bentuk *fcc* dengan panjang rusuk $0,389 \text{ nm}$. Hitunglah : a) jarak antar pusat atom yang terdekat; b) jari-jari atom paladium!
7. Suatu logam mengkristal berbentuk kubus pusat muka. Jarak antar bidang kisi h_{220} adalah $1,45 \text{ \AA}$. Hitunglah : a) Volume unit sel; b) jari-jari atom logam tersebut?
8. Perhatikan kisi kristal dari suatu logam pada gambar berikut ini :



- a) Tuliskan parameter tiga dimensi untuk unit sel di atas!
- b) Apakah nama unit sel untuk sistem kisi kristal pada gambar tersebut di atas?
- c) Hitunglah massa jenis logam tersebut, jika diketahui massa molarnya $= 145 \text{ g/mol}$!

BAB II. STRUKTUR KRISTAL ION

TUJUAN :

Mahasiswa dapat :

Menganalisis karakteristik struktur kristal ion

INDIKATOR :

1. Membedakan jenis-jenis struktur kristal ion.
2. Menganalisis karakteristik senyawa ion.
3. Memprediksi struktur kristal ion berdasarkan aturan perbandingan jari-jari ion.
4. Menganalisis hubungan struktur kisi dengan karakteristik senyawa ion.
5. Menghitung energi yang terlibat pada pembentukan senyawa ion.

URAIAN MATERI :

Struktur kristal ion tersusun dari kation dan anion yang terikat melalui gaya elektrostatik. Dalam susunan tiga dimensi, ion-ion yang berlawanan muatan terletak berselingan, terkemas rapat mengadakan kontak maksimum dengan ion-ion berlawanan muatan dan mengusahakan tolakan minimum antara ion-ion yang sama muatannya

Struktur kristal ion dipengaruhi oleh muatan relatif dan ukuran relatif ion-ion yang bersangkutan. Suatu kristal ion bersifat stabil apabila setiap kation menyinggung anion-anion di sekelilingnya, demikian pula sebaliknya. Seperti halnya struktur logam, kemasan rapat struktur kristal ion dapat diturunkan dari kemasan rapat kubus (*ccp*) dan kemasan rapat heksagonal (*hcp*). Ada pula yang bukan berupa struktur kemasan rapat

Biasanya anion-anion yang umumnya lebih besar ukurannya membentuk kemasan rapat, sedangkan kation-kation yang lebih kecil ukurannya menempati rongga, yaitu pada rongga tetrahedral dan atau rongga oktahedral (dalam beberapa kasus mungkin terbalik).

Dalam kristal ion (seperti logam halida, oksida, dan sulfida), kation dan anion tersusun bergantian dan padatnya diikat oleh ikatan elektrostatik. Banyak logam halida melarut dalam pelarut polar, misalnya NaCl melarut dalam air. Namun logam oksida dan sulfida, yang mengandung kontribusi ikatan kovalen yang signifikan, biasanya tidak larut bahkan dalam pelarut yang paling polar sekalipun.

Ukuran nisbi (relatif) dari kation dan anion sangat penting untuk menentukan susunan yang terpadat. Seperti halnya dengan struktur

kemasan rapat logam, unit sel dari kristal ion mencerminkan bilangan koordinasi kristal dari ion-ion dan mengikuti model tertentu yang sesuai dengan rumus senyawa. Bilangan koordinasi kristal ion didefinisikan sebagai jumlah ion terdekat yang bermuatan berlawanan terhadap satu ion tertentu dalam kristal. Rumus senyawa ion merujuk pada rumus empirisnya.

A. JENIS-JENIS STRUKTUR KRISTAL ION

Kristal ion diklasifikasikan ke dalam beberapa jenis struktur berdasarkan jenis kation dan anion yang terlibat dan jari-jari ionnya. Setiap jenis struktur disebut dengan nama senyawa khususnya. Seperti terlihat pada tabel berikut ini :

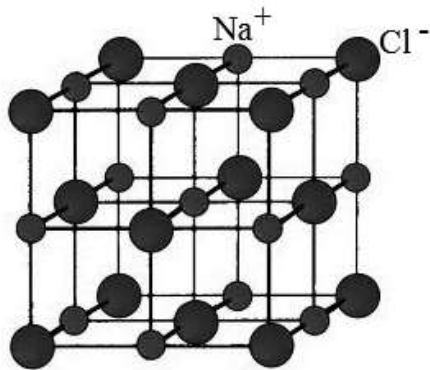
Tabel 2. 1 Jenis Struktur kristal ion

Nama Struktur Kristal	Kisi kristal	Rumus	Diadopsi oleh
Rock Salt (garam cadas)	CCP	MX	NaCl, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs
Sfalerit (seng blende)	CCP	MX	ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Wurtzit	HCP	MX	ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC
Fluorit	CCP	MX ₂	CaF ₂ , HgF ₂ , BaCl ₂ , PbO ₂ , UO ₂
Antifluorit	CCP	M ₂ X	K ₂ O, Na ₂ O, Li ₂ O, K ₂ S, Na ₂ S, Na ₂ Se
Sesium klorida	Kubus Sederhana	MX	CsCl, CaS, CuZn, TlSb
Cadmium Iodida	HCP	MX ₂	CdI ₂ , CdCl ₂ , Mg(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ , MnCl ₂
Rutil	Tetragonal	MX ₂	TiO ₂ , MnO ₂ , SnO ₂ , WO ₂ , MgF ₂ , NiF ₂

1. Struktur Garam Cadas (*Rock-Salt*)

Struktur garam cadas merupakan struktur yang diadopsi oleh natrium klorida dan senyawa lain yang memiliki rumus umum MX dan memiliki perbandingan jari-jari kation dan anion yang bersesuaian. Dalam kristal NaCl, anion Cl⁻ disusun dalam struktur kemasan rapat kubus berpusat muka (*fcc* atau *ccp*), sedangkan kation Na⁺ menempati lubang oktahedral. Setiap ion Na⁺ (pada pusat sel satuan dalam gambar 2.1) dikelilingi oleh enam ion Cl⁻ secara oktahedral. Ini berarti bilangan koordinasi untuk Na⁺ maupun Cl⁻ adalah enam.

Agar lebih jelas, perhatikan unit sel dari kristal NaCl seperti ditunjukkan dalam gambar berikut ini :



Gambar 2. 1 Struktur garam cadas

- Ukuran relatif antara kation dengan anion berbeda cukup besar. Setiap ion Cl⁻ pada kedudukan sudut harus berbagi dengan delapan sel satuan lainnya, dan setiap Cl⁻ di pusat muka berbagi dengan dua sel satuan. Cara ini akan menghasilkan jumlah keseluruhan ion Cl⁻ untuk setiap sel satuan $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 1 + 3 = 4$.
- Terdapat 12 ion Na⁺ di sepanjang sel satuan, sedangkan masing-masing sisi berbagi dengan empat sel satuan. Ion Na⁺ di pusat sel satuan dimiliki seluruhnya oleh sel satuan tersebut: $(12 \times 1/4) + (1 \times 1) = 3 + 1 = 4$.
- Dengan demikian angka banding Na⁺ terhadap Cl⁻ adalah 4 : 4 atau 1 : 1. Jadi sel satuan NaCl mempunyai ion-ion yang setara dengan 4Na⁺ dan 4Cl⁻. Nisbah Na⁺ terhadap Cl⁻ adalah 1 :1. Ini sesuai dengan rumus empiris NaCl.

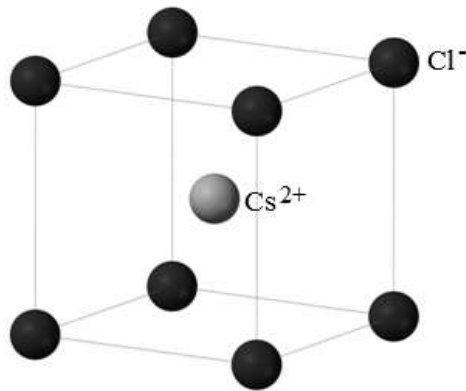
Dengan demikian karakteristik struktur garam cadas adalah sebagai berikut :

- Ada satu rongga oktahedral pada tiap anion X⁻. Semua rongga itu diisi oleh kation M⁺, sehingga mencapai stoikiometri MX 1 :1
- Bilangan koordinasi untuk X⁻ dan M⁺ masing-masing = 6
- Diadopsi oleh : Senyawa dengan rumus M⁺¹ X⁻¹, seperti : NaCl, LiCl, KBr, RbI, (alkali halida, kecuali untuk sesium) AgF, AgCl, AgBr. Senyawa M²⁺ X²⁻ seperti MgO, CaO, MgS (oksida dan sulfida logam alkali tanah) TiO, FeO, NiO dan paduan logam (SnAs). Sebagian besar nitrida, karbida dan hidrida yang sesuai dengan rumus MX

2. Struktur Sesium Klorida

Pada struktur CsCl setiap ion Cs²⁺ yang berada pada pusat kubus dikelilingi delapan ion Cl⁻, sehingga bilangan koordinasi Cs dan Cl adalah

delapan. Struktur CsCl tidak termasuk susunan kemasan rapat, karena unit selnya kubus berpusat badan



Gambar 2. 2 Struktur Cesium Klorida

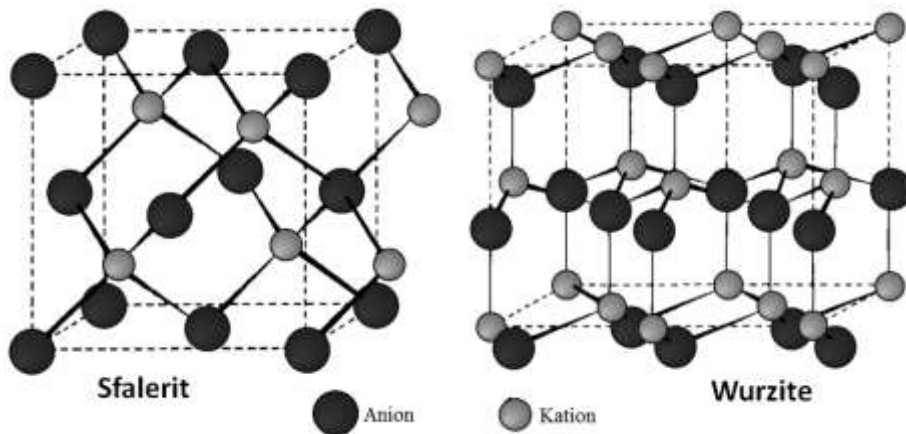
Baik NaCl, maupun CsCl keduanya merupakan senyawa ion biner yang mempunyai rumus jenis MX. Namun bilangan koordinasinya ternyata berbeda. Contoh senyawa yang mempunyai struktur serupa dengan sesium klorida adalah CsCl, CaS, CuZn, TlSb

3. Struktur Seng Blende (Sfalerite) dan Wurtzite

Untuk senyawaan jenis MX ada dua jenis struktur lagi, yaitu struktur seng blende (*sfalerit*) dan *wurtzite* (lihat gambar 2.3). Seng sulfida ZnS tergolong senyawa polimorf, karena mengkristal dalam dua bentuk kisi yang berbeda, yaitu sfalerit (seng blende) dan wurtzit. Kation dan anion pada sfalerit dan wurtzit masing-masing mempunyai bilangan koordinasi empat.

Sfalerit mempunyai struktur fcc, sedangkan wurtzit mempunyai struktur hcp

Struktur *sfalerit* termasuk kemasan rapat kubus (*cub*). Anion berada pada titik-titik pusat setiap muka sel satuan, sedangkan kation dikelilingi secara tetrahedral oleh 4 anion. Tiap anion juga dikelilingi secara tetrahedral oleh 4 kation, sehingga angka banding kation terhadap 1:1 dengan bilangan koordinasi 4 : 4 . Perhatikan bahwa setiap anion berada pada setiap titik-titik kisi unit sel, sedangkan kation mengisi rongga tetrahedral (hanya setengah yang terisi). Dalam setiap unit sel terdapat 4 kation dan 4 anion.



Gambar 2. 3 Struktur Sphalerit dan Wurtzite

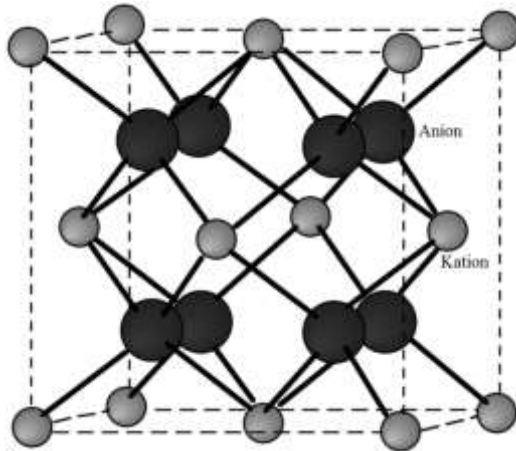
Contoh senyawa yang mempunyai struktur serupa dengan *sphalerit* adalah CuF, CuCl, CuBr, CuI, AgI, ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs.

Wurtzite merupakan struktur terkemas rapat heksagonal (hcp). Anion-anion berada pada setiap titik-titik kisi dengan kation-kation pada rongga tetrahedral (hanya setengah yang terisi). Dalam setiap unit sel ada dua kation dan dua anion. Contoh senyawa yang mempunyai struktur serupa dengan *wurtzite* adalah ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC

4. Struktur Fluorite dan Anti fluorite

Untuk senyawa dengan rumus MX_2 struktur kristal akan lebih rumit, karena kation dan anion terdapat dalam jumlah yang tak sebanding, kristal mempunyai dua bilangan koordinasi, satu untuk kation, dan satu lagi untuk anion. Contohnya adalah *fluorite* dengan bilangan koordinasi kation berturut-turut adalah 4 dan 6.

Fluorit merupakan struktur kemasan rapat kubus (ccp). Kation (M^{2+}) berada pada titik-titik sudut dan pusat muka dari kubus, sehingga jumlah kation M^{2+} setiap unit sel adalah : $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$ kation M^{2+} setiap unit sel. X^- menempati semua rongga tetrahedral yaitu sebanyak 8 anion X^- . Dengan demikian rasio jumlah kation dan anion memenuhi angka banding = 1 : 2. Bilangan koordinasi kation M^{2+} adalah 4 dan bilangan koordinasi anion X^- adalah delapan, sehingga dapat dituliskan (4, 8).



Gambar 2. 4 Struktur Fluorit MX_2

Struktur fluorit diadopsi oleh CaF_2 , HgF_2 , BaF_2 , $BaCl_2$, $SnCl_2$, PbO_2 , UO_2 dan ThO_2

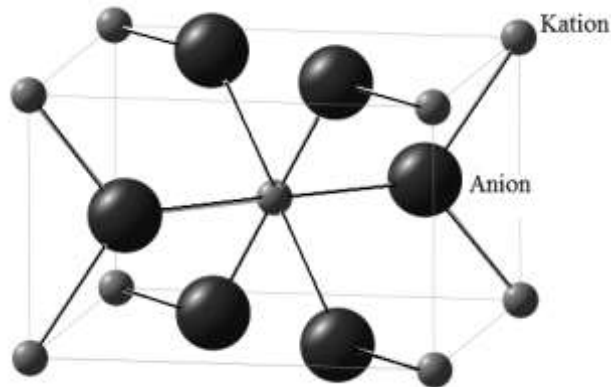
Struktur antifluorit merupakan kebalikan dari struktur fluorit, X^{2-} menempati setiap titik sudut (ada 8) dan pusat muka kubus (ada 6), sehingga jumlah anion X^{2-} setiap unit sel adalah :

$$(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4 \text{ anion } X^{2-} \text{ setiap unit sel}$$

M^+ menempati semua rongga tetrahedral yaitu sebanyak 8 kation M^+ . Dengan demikian angka banding ion positif (M^+) terhadap ion negatif (X^{2-}) dalam struktur fluorit menjadi 2 :1. Bilangan koordinasi $M^+ = 8$ (pada rongga tetrahedral) dan $X^{2-} = 2$ (pada kubus), sehingga dapat dituliskan (8, 4). Struktur antifluorit diadopsi oleh K_2O , Na_2O , Li_2O , K_2S , Na_2S , dan Na_2Se

5. Struktur Rutil

Struktur ion lainnya yang bukan termasuk turunan struktur kemasan rapat adalah struktur rutil (TiO_2). Sel satuan rutil adalah tetragonal sederhana dengan dua ion tiap sel satuan. Bilangan koordinasi untuk Ti adalah 6 (oktahedral), sedangkan untuk O adalah 3 (trigonal planar)



Gambar 2. 5 Struktur Rutile

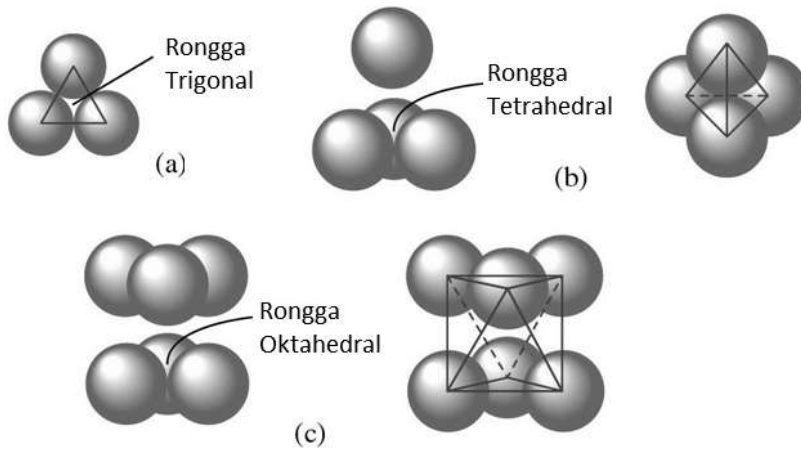
Oksida dan fluorida dengan rumus senyawa MX_2 mengikuti struktur serupa dengan struktur rutile, yaitu oksida : MO_2 (dari kation Ti, Nb, Cr, Mo, Ge, Pb, Sn) dan fluorida: MF_2 (dari kation Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd)

B. ATURAN PERBANDINGAN JARI-JARI

Mengapa senyawaan jenis MX dan MX_2 tertentu mengikuti salah satu struktur, dan bukan struktur yang lain? Jawabannya terletak sebagian pada tinjauan mengenai ukuran relatif dan ion-ion. Anion-anion hampir selalu lebih besar daripada kation-kation, karena muatan berlebih dan muatan inti kation menarik awan elektronnya ke dalam, sedangkan muatan negatif berlebih dan anion menyebabkan awan elektronnya mengembang.

Tatanan optimum akan membiarkan sejumlah maksimum ion-ion yang berlawanan muatan menjadi tetangga, tanpa adanya persinggungan antara ion-ion yang sama muatannya. Jadi makin besar angka banding ukuran kation terhadap anion, makin besar bilangan koordinasi kation yang dapat dimilikinya. Itu sebabnya mengapa Cs^+ yang relatif lebih besar dikelilingi oleh delapan ion Cl^- , namun bagi Na^+ yang lebih kecil hanya dikelilingi oleh enam.

Untuk memprediksi struktur kristal ion yang diikuti oleh suatu senyawaan digunakan aturan perbandingan jari-jari ion. Aturan tersebut diturunkan dari perhitungan. Perhatikan bola yang terdapat dalam rongga segitiga, rongga tetrahedral, rongga oktahedral dan rongga kubus.



Gambar 2. 6 Rongga-rongga pada kemasan rapat

Jika r_A menunjukkan jari-jari anion dan r_C adalah jari-jari kation, maka dapat dihitung perbandingan jari-jari setiap bola yang menempati masing-masing rongga tersebut, sebagai berikut :

- 1) Perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga segitiga (trigonal).

$$\frac{r_A}{r_A+r_C} = \cos 30^\circ = 0,866$$

$$r_A = 0,866 (r_A + r_C)$$

$$0,866 r_C = (1 - 0,866)r_A$$

$$r_C = \frac{0,134}{0,866} r_A = 0,155 r_A$$

Dengan demikian perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga segitiga (trigonal) adalah: $r_A : r_C = 0,155$

- 2) Perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga tetrahedral.

$$\sin 54 \frac{3^\circ}{4} = 0,817 = \frac{r_A}{r_A+r_C}$$

$$0,817 r_C = 0,183 r_A$$

$$\frac{r_C}{r_A} = 0,225$$

Dengan demikian perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga tetrahedral adalah: $r_A : r_C = 0,225$

- 3) Perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga oktahedral.

$$\sin 45^\circ = 0,707 = \frac{2r_A}{2(r_A+r_C)}$$

$$\frac{r_C}{r_A} = 0,414$$

Dengan demikian perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga oktahedral adalah: $r_A : r_C = 0,414$

4) Perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga kubus.

$$2(r_A + r_C)^2 = 4r_A^2 + (2\sqrt{2}r_A)^2$$

$$= 4r_A^2 + 8r_A^2 = 12r_A^2$$

$$2(r_A + r_C)^2 = \sqrt{12r_A^2} = 2\sqrt{3}r_A$$

$$r_A + r_C = 0,1732 r_A$$

$$\frac{r_C}{r_A} = 0,723$$

Dengan demikian perbandingan jari-jari kation-anion dalam rongga kubus adalah: $r_A : r_C = 0,732$

Berikut ini tabel hubungan perbandingan jari-jari dengan geometri

Tabel 2. 2 Hubungan perbandingan dengan jari-jari geometri

Bilangan koordinasi	Geometri	rasio pembatas r_A / r_C atau r^+ / r^-	Kemungkinan struktur kisi
3	Trigonal	$0,414 > r^+ / r^- > 0,225$	BF ₃
4	Tetrahedral	$0,414 > r^+ / r^- > 0,225$	ZnS
6	Oktahedral	$0,732 > r^+ / r^- > 0,414$	Rocksalt, rutil
8	Kubus	$1,00 > r^+ / r^- > 0,732$	CsCl
12	-	$r^+ / r^- = 1,00$	Tidak diketahui

Contoh memprediksi struktur ion dengan menggunakan atran perbandingan jari-jari (tabel 2.2):

$$\text{Senyawa BeS mempunyai rasio jari-jari : } \frac{r_{Be}}{r_S} = \frac{59 \text{ pm}}{170 \text{ pm}} = 0,35 .$$

Dengan demikian dapat diprediksi BeS mempunyai bilangan koordinasi 4, karena cocok menempati rongga tetrahedral dan mengadopsi struktur ZnS.

Penerapan hubungan perbandingan jari-jari untuk memprediksi struktur hanyalah sebagai petunjuk saja yang sangat terbatas pemakaiannya, sehingga perlu hati-hati digunakan, khususnya jika faktor ikatan kovalen menjadi pertimbangan. Walaupun banyak senyawa ion benar-benar mengadopsi struktur sesuai dengan yang diprediksi (kira-kira 2/3 kasus) ada terdapat beberapa kekecualian, seperti dapat dilihat pada tabel 2.3

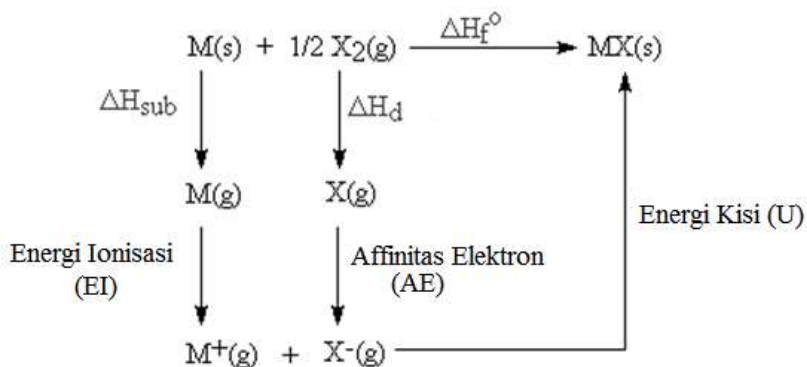
Tabel 2. 3 Contoh penyimpangan aturan perbandingan jari-jari

Senyawa	r_A / r_C atau r^+ / r^-	Prediksi struktur	Struktur aktual
HgS	0,68	NaCl (# = 6)	ZnS (# = 4)
LiI	0,35	ZnS (# = 4)	NaCl (# = 6)
RbCl	0,99	CsCl (# = 8)	NaCl (# = 6)

C. ENERGI PADA PEMBENTUKAN KRISTAL ION

Pembentukan kristal ion terjadi melalui beberapa tahap yang melibatkan energi. Setiap tahap melibatkan perubahan entalpi yang berbeda. Transfer sebuah elektron ke/dari suatu atom melibatkan energi, yaitu: energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron dari suatu atom (energi ionisasi pembentukan kation) dan energi yang dilepaskan ketika sebuah elektron ditangkap oleh suatu atom (afinitas elektron pembentukan anion). Tarik menarik muatan ion yang berlawanan (kation dan anion) tidak berhenti hanya sampai pembentukan sepasang ikatan ion. Namun berlangsung sampai terbentuk kristal padat. Energi potensial menjadi menurun, akibat ion-ion terisolasi saling tarik menarik satu sama lain dan berubah menjadi terkemas rapat dalam bentuk kristal. Energi akan terus dilepaskan sampai keadaan potensial paling rendah (paling stabil), yaitu terbentuk kisi kristal padat senyawa ion yang dinyatakan sebagai energi kisi (U) atau perubahan entalpi kisi ΔH_L (L = *lattice* atau kisi).

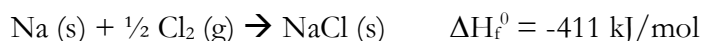
Tahap-tahap tersebut digambarkan dalam bentuk siklus Born-Haber berikut ini :



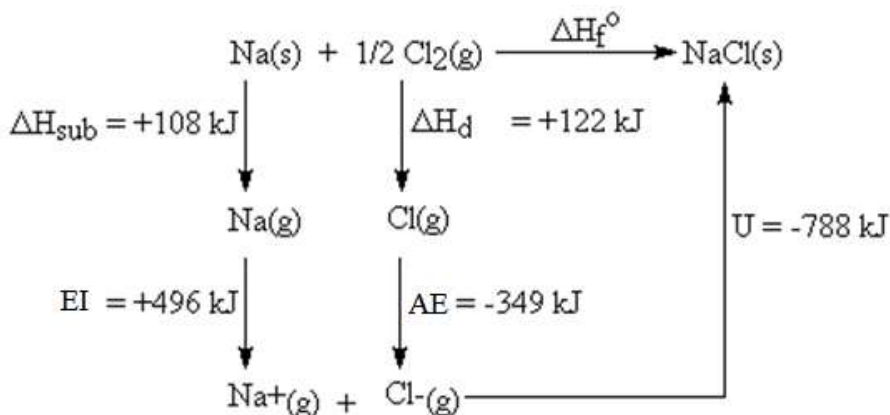
Gambar 2. 7 Siklus Born-Haber

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + EI + \Delta H_d + AE + U$$

Contoh pada pembentukan senyawa ion NaCl dari unsur-unsurnya secara keseluruhan melepaskan energi sebesar - 411 kJ/mol



Adapun tahap-tahap pembentukan NaCl digambarkan dalam siklus Born-Haber, berikut ini :



Gambar 2. 8 Siklus Born-Haber untuk pembentukan NaCl

Pada siklus Born-Haber tersebut diketahui data-data sebagai berikut :

- Entalpi pembentukan standar kristal ion dari unsur-unsurnya, ΔH_f°
- Entalpi sublimasi unsur (perubahan padat ke gas) , ΔH_{sub}
- Entalpi disosiasi disosiasi molekuler , ΔH_d
- Entalpi ionisasi (pembentukan kation), EI
- Entalpi penangkapan elektron (pembentukan anion) atau affinitas elektron, AE

Untuk pembentukan NaCl (s), jumlah total energi yang terlibat dapat dihitung sebagai berikut :

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \text{EI} + \Delta H_d + \text{AE} + U$$

$$\Delta H_f^\circ = (108 + 496 + 122 - 349 - 788) = - 411 \text{ kJ/mol}$$

Bila energi total pembentukan senyawa (ΔH_f°) sudah diketahui, entalpi kisi secara tidak langsung dihitung dari nilai perubahan entalpi dalam tiap tahapan siklus Born-Haber di atas. Jadi entalpi kisi (U) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$U = \Delta H_f - (\Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_d + \text{EI} + \text{AE})$$

Makin besar harga U (atau semakin negatif harganya), senyawa ion yang terbentuk semakin stabil dalam bentuk kisi kristalnya. Jika energi kisi

(U) tidak diketahui, maka dapat dihitung dengan persamaan Born-Meyer, yaitu sebagai berikut :

$$U = \frac{Z_1 Z_2 N \cdot A \cdot e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n_1}\right)$$

Z_1 dan Z_2 adalah muatan kation dan anion

r_0 = jarak antara kesetimbangan dua ion terdekat yang berlawanan muatan

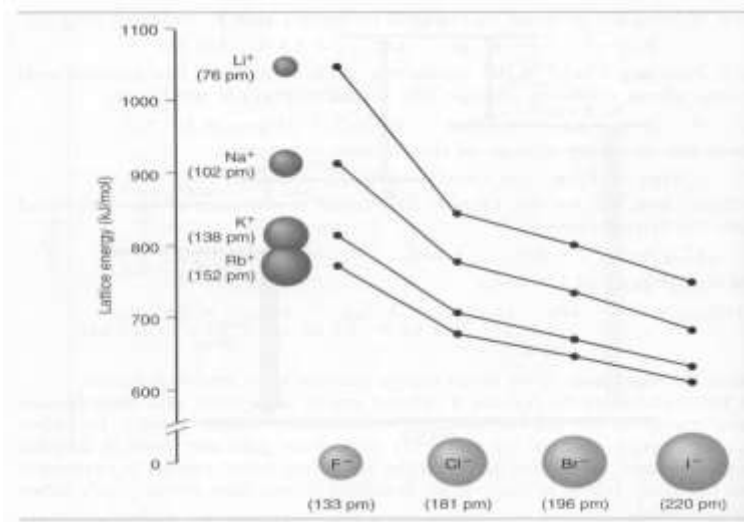
e = muatan elektron

N = nilangan Avogadro

n_1 = tetapan yang disebut eksponen born

A = tetapan Madelung

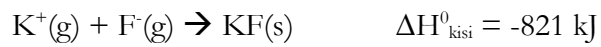
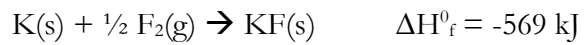
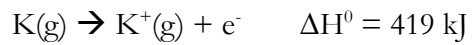
Berdasarkan persamaan di atas, harga energi kisi tergantung pada ukuran dan muatan ion. Semakin besar ukuran/jari-jari ion maka energi kisi akan semakin kecil. Dalam satu golongan makin ke bawah ukuran ion makin besar sehingga energi kisi makin kecil. Semakin besar muatan ion ($\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+}$) maka energi kisi akan semakin besar. Selain itu juga, harga energi kisi ditentukan oleh tetapan Madelung A yang harganya khas untuk tiap struktur kristal dan tidak tergantung pada sifat kimia dan muatannya.



Gambar 2. 9 Kecenderungan energi kisi dan hubungannya dengan jari-jari ion

Latihan Soal :

1. Dengan menggunakan daur Born-Haber untuk senyawa KF, hitung afinitas elektron fluorin jika diketahui data-data sebagai berikut



BAB III. TEORI PITA DAN SIFAT KONDUKTIVITAS

TUJUAN :

Mahasiswa dapat :

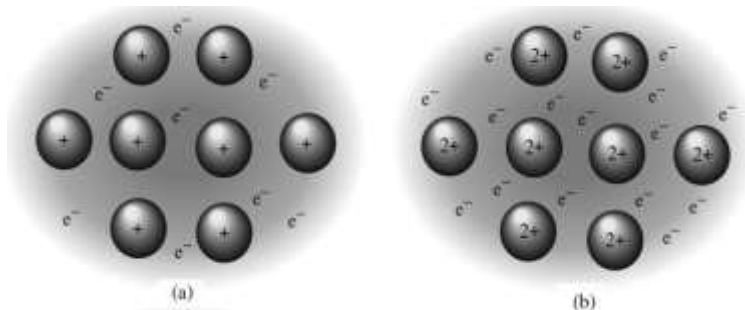
Menerapkan teori pita untuk menjelaskan sifat konduktivitas materi

INDIKATOR :

1. Menggambarkan konstruksi diagram energi logam
2. Menjelaskan sifat konduktor logam dan semikonduktor menggunakan teori pita.
3. Menjelaskan pengaruh suhu terhadap konduktivitas konduktor dan semikonduktor.
4. Menjelaskan efek doping suatu semikonduktor terhadap konduktivitas
5. Menjelaskan pengaruh kerusakan kisi terhadap konduktivitas.

URAIAN MATERI :

Secara umum atom logam berukuran besar, logam dapat dengan mudah kehilangan elektron terluar (IE rendah) namun sulit menangkap/memperoleh electron. Sifat ini mengarahkan logam-logam untuk sharing elektron valensi mereka dengan cara yang berbeda pada ikatan kovalen. Dalam model ikatan logam, elektron valensi atom-atom logam yang berdekatan akan berkumpul membentuk (lautan elektron) yang terdistribusi secara merata diantara atom-atom tersebut dan disekitar inti dan elektron bagian dalam. Pada ikatan ini elektron sharing terdelokalisasi dan bergerak bebas disekujur potongan logam.



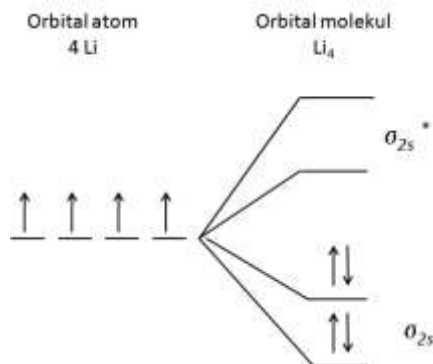
Gambar 3. 1 Model lautan elektron

Model lautan elektron sebagaimana dikemukakan di atas merupakan cara yang paling sederhana untuk menjelaskan sifat konduktivitas logam. Namun model tersebut memiliki keterbatasan, karena

tak dapat memberikan penjelasan sifat konduktivitas suatu semikonduktor dan perbedaannya konduktivitas suatu logam atau mengapa suatu materi bersifat insulator. Oleh karena itu pada bab ini dibahas mengenai sifat konduktivitas berdasarkan teori pita. Landasan bagi teori pita adalah teori orbital molekul. Untuk itu anda harus mengingat kembali bagaimana cara membuat diagram energi orbital untuk molekul seperti yang telah dibahas di buku Kimia Anorganik I

A. KONSTRUKSI DIAGRAM ENERGI LOGAM

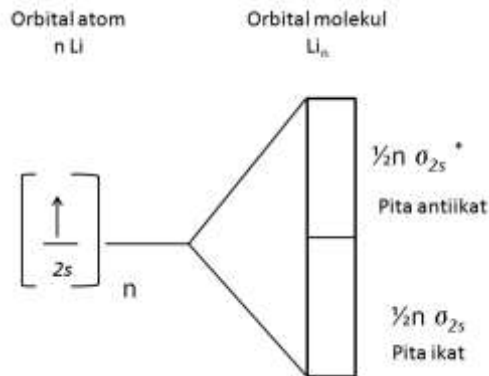
Konstruksi diagram energi orbital molekul, misalnya untuk dua atom dalam fasa gas yang dapat membentuk Li_2 dapat dilihat pada gambar 3.2. Selanjutnya apabila terdapat empat orbital atom $2s$ dari empat atom Li bergabung dalam molekul Li_4 , maka diperoleh empat orbital molekul σ_{2s} , yaitu dua orbital ikat dan dua yang lain antiikat. Namun agar tidak melanggar hukum kuantum, maka energi orbital-orbital ini tidak setingkat (*degenerat*). Ini berarti energi orbital σ_{2s} yang satu tidak boleh mempunyai energi yang persis sama dengan energi orbital σ_{2s} yang lain. Konstruksi diagram energi orbital molekul Li_4 digambarkan sebagai berikut :



Gambar 3. 2 Diagram energi orbital molekul Li_4

Dalam kristal logam, sejumlah besar (n) orbital atomik dari n atom logam bergabung. Orbital-orbital itu secara tiga dimensional membentuk n orbital molekul dengan prinsip yang sama halnya dengan orbital molekul Li_4 tersebut. Dalam gabungan n atom Li menjadi Li_n akan terdapat orbital molekul ikat $\frac{1}{2}n \sigma_{2s}$ dan setengah yang lain kosong yaitu orbital molekul antiikat $\frac{1}{2}n \sigma_{2s}^*$. Oleh karena sangat banyaknya tingkat energi orbital-orbital itu, jarak tingkat satu dengan tingkat lainnya menjadi sedemikian dekatnya, sehingga menghasilkan suatu bentuk kontinu atau pita (*band*). Untuk logam Li , pita energi orbital molekul yang dihasilkan dari orbital

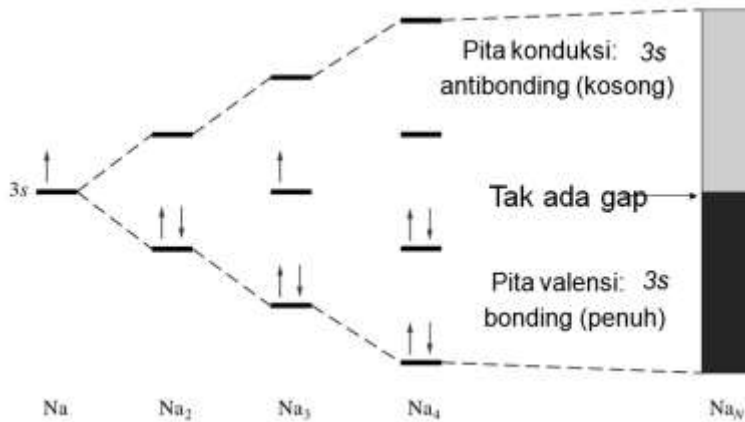
atom 2s, setengahnya akan terisi penuh, yaitu bagian pita ikat $\frac{1}{2}n \sigma_{2s}$ dan setengah lainnya kosong, yaitu pita antiikat $\frac{1}{2}n \sigma_{2s}^*$ (lihat gambar 3.3)



Gambar 3. 3 Diagram energi orbital molekul Li_n

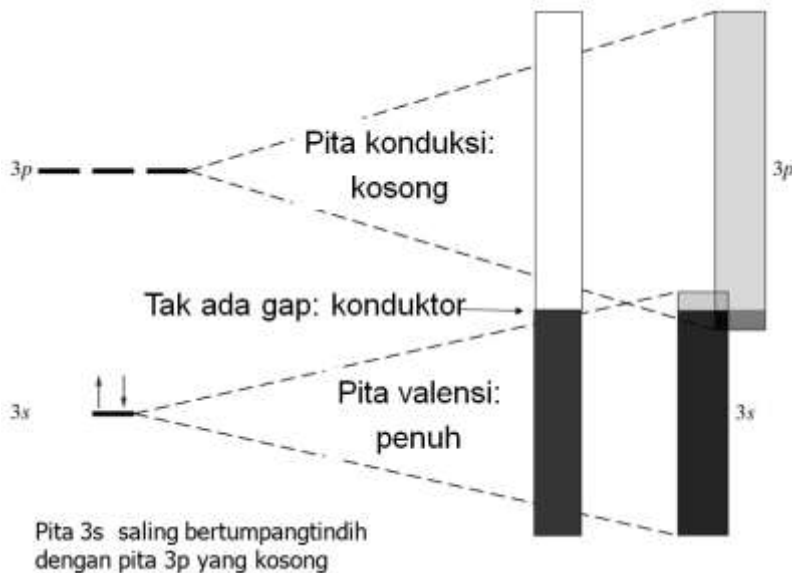
Jadi orbital-orbital s dari atom-atom Li dapat berinteraksi menghasilkan sejumlah n orbital molekul yang saling bertumpang tindih (*overlapping*) membentuk pita. Pita ikat yang terisi setengah penuh disebut juga *pita valensi*, sedangkan pita antiikat yang kosong disebut juga *pita konduksi*.

Hal yang sama juga terjadi untuk logam Na (gambar 3.4)



Gambar 3. 4 Diagram energi orbital molekul Na_n

Diagram berikut ini diagram energi orbital molekul untuk logam magnesium yang agak berbeda dengan logam Na. Perbedaan tersebut, karena Mg pita konduksi 3p yang berdekatan dengan 3s terisi oleh elektron, sehingga antara pita valensi dan pita konduksi terjadi *overlapping*.

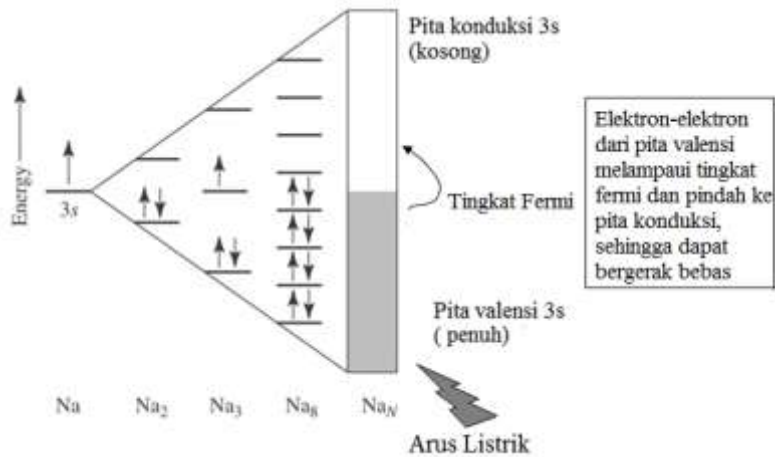


Gambar 3. 5 Diagram energi orbital molekul Mg_n

Pita valensi $3s$ (*berisi elektron valensi*) terdelokalisasi berbatasan dengan orbital $3p$ yang kosong

B.SIFAT KONDUKTIVITAS BERDASARKAN TEORI PITA

Bagaimanakah penerapan teori pita dalam menjelaskan sifat konduktivitas logam? Perhatikan kembali diagram energi orbital molekul untuk logam Na. Pada gambar 3.6, dapat dilihat tingkat energi tertinggi dari pita valensi disebut *tingkat fermi (energi fermi)*. Elektron dalam **pita valensi** bergerak ke segala arah secara acak, karena tidak ada arus elektron mengalir. Namun gerakan tersebut dibatasi oleh tingkat Fermi. Jadi, tingkat fermi juga merupakan lapisan batas dimana tak ada satupun elektron yang dapat melampaui lapisan, kecuali bila ada aliran energi yang cukup hingga elektron dapat mencapai pita konduksi. Bila logam dihubungkan dengan sumber arus, elektron-elektron yang berada di dekat **tingkat Fermi** mendapat gangguan medan listrik, maka elektron-elektron yang mengisi tingkat energi orbital molekul ikat (*pita valensi*) meningkat energi kinetiknya hingga melampaui tingkat energi fermi. Akibatnya elektron-elektron tersebut mencapai ke tingkat energi orbital molekul antiikat yang kosong (*pita konduksi*).



Gambar 3. 6 Eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi

Perpindahan elektron-elektron seperti itu disebut juga *eksitasi elektron*. Oleh karena elektron-elektron tereksitasi tersebut berada pada orbital molekul anti ikat yang kosong (pita konduksi), maka elektron-elektron dapat bergerak bebas. Pergerakan elektron-elektron dalam kisi kristal logam inilah yang menyebabkan terjadinya arus elektron atau arus listrik. Dengan cara yang sama, sifat konduktivitas termal (menghantarkan panas) zat padat juga dapat dijelaskan oleh karena adanya elektron-elektron bebas yang mampu membawa energi termal (kalor) secara translasi melalui seluruh kisi kristal logam.

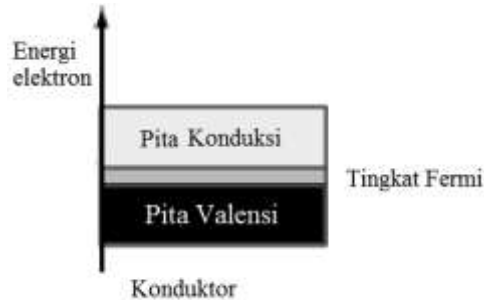
Sebagaimana telah dijelaskan dalam teori atom, cahaya diserap dan dipancarkan apabila elektron berpindah dari satu tingkat energi ke tingkat energi lain (transisi elektronik). Pancaran cahaya tersebut dapat diamati sebagai spektrum garis. Menurut teori pita, dalam logam terdapat tingkat-tingkat energi yang sangat banyak jumlahnya, sehingga memungkinkan terjadinya transisi elektron yang juga tidak terbatas. Permukaan atom-atom logam dapat menyerap cahaya dengan segala panjang gelombang dan kemudian memancarkan kembali panjang gelombang yang sama. Hal itu disebabkan elektron-elektron membebaskan energi yang sama dengan yang diserapnya, ketika kembali ke keadaan dasarnya.

C.SIFAT KONDUKTIVITAS KONDUKTOR DAN SEMIKONDUKTOR

Berkaitan dengan kemampuan zat padat menghantarkan arus listrik. Kita mengenal zat padat yang mempunyai konduktivitas listrik tinggi atau rendah, dan ada yang konduktivitasnya di antara kedua ekstrim itu. Macam zat yang disebut terakhir dinamakan *semikonduktor*. Contoh semikonduktor adalah germanium dan silikon. Teori Pita (Band Theory) dikembangkan

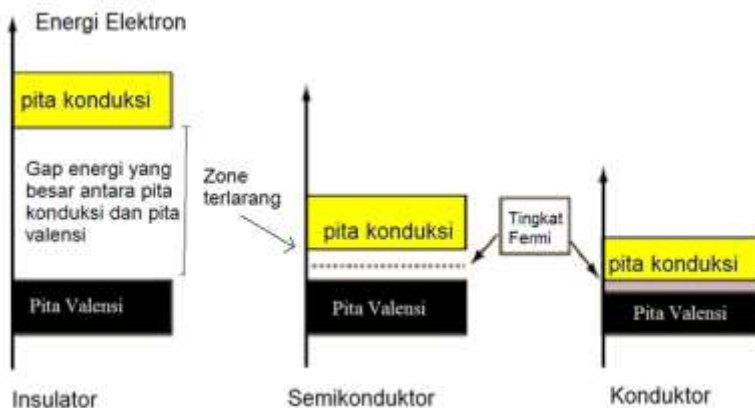
untuk menjelaskan mengapa suatu zat merupakan konduktor, isolator atau semikonduktor.

Untuk menyederhanakan penjelasan, pita-pita yang terbentuk dari penggabungan orbital-orbital atom untuk konduktor seperti logam Na digambarkan, seperti berikut ini :



Gambar 3. 7 Skema tingkat energi elektron untuk konduktor

Berikut ini digambarkan skema perbandingan tingkat energi antara insulator, semikonduktor dan konduktor



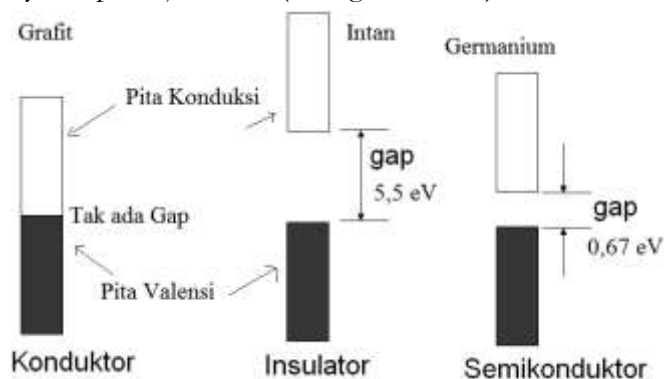
Gambar 3. 8 Skema perbandingan energi konduktor, semikonduktor dan isolator

Berdasarkan gambar di atas, dapat dilihat bahwa pada konduktor, pita valensi sangat berdekatan dengan pita konduksi. Dalam insulator, terdapat kesenjangan antara pita valensi dan pita konduksi yang disebut *zone terlarang* atau *kesenjangan energi*. Pada zone ini tidak ada tingkat energi. Hanya elektron-elektron yang mempunyai energi kinetik memadai saja yang dapat memasuki pita konduksi. Kesenjangan energi (gap) yang sangat besar itu sukar dijangkau oleh eksistensi elektron yang mengalami gangguan medan listrik. Elektron-elektron pada pita valensi tak dapat pindah ke pita

konduksi. Jadi elektron-elektron hanya bergerak dalam pita valensi saja, tak dapat melampaui tingkat fermi untuk pindah bergerak bebas di pita konduksi. Hal tersebut mengakibatkan insulator tak dapat menghantarkan arus listrik.

Dalam semi konduktor kesenjangan (gap) antara pita valensi dan pita konduksi tidak terlalu besar. Namun demikian elektron-elektron harus punya energi kinetik yang memadai agar dapat mengatasi kesenjangan dan memasuki pita konduksi. Ini berarti pada semikonduktor, meskipun diberi arus listrik tidak cukup untuk mendorong elektron-elektron melampaui tingkat fermi dan masuk ke pita konduksi, harus diberikan kondisi yang dapat menambah energi kinetik elektron-elektron agar bisa mengatasi gap energi atau zone terlarang.

Bukan hanya logam saja yang bersifat konduktor, grafit yang merupakan bentuk alotrop karbon juga bersifat konduktor. Ini berbeda dengan alotrop karbon lainnya, yaitu intan yang bersifat insulator. Contoh semikonduktor adalah germanium (Ge). Dengan menggunakan teori pita, sifat ketiganya dapat dijelaskan (lihat gambar 3.9)



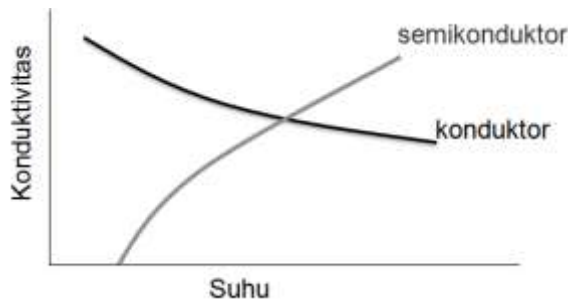
Gambar 3. 9. Skema perbandingan pita energi grafit dan intan

Ada dua cara yang dapat dilakukan untuk mengubah sifat konduktivitas semikonduktor yang rendah, yaitu dengan menaikkan suhu atau memberi pengotor (*doping*).

1. Pengaruh suhu terhadap konduktivitas

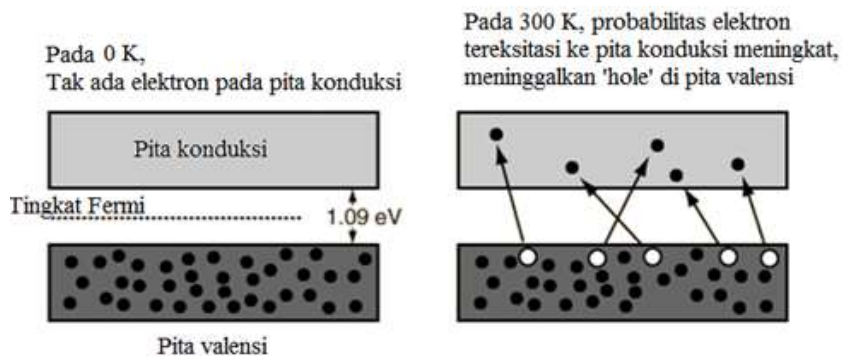
Konduktivitas semikonduktor rendah pada suhu kamar. Hal ini karena adanya gap energi yang kecil antara pita valensi dan pita konduksi. Namun demikian, konduktivitas listrik bertambah sesuai dengan kenaikan suhu, karena eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi dapat terjadi setelah diberi energi tambahan energi kinetik. Berbeda halnya dengan

logam, konduktivitas logam semakin menurun pada suhu tinggi, seperti digambarkan dengan grafik berikut ini :



Gambar 3. 10 Grafik Hubungan konduktivitas dengan suhu

Contoh pada semikonduktor silikon. Pada semua suhu di atas titik nol mutlak, beberapa elektron valensi kristal silikon memiliki probabilitas menyebrangi gap menuju pita konduksi (300 K) Pada suhu tinggi, semakin banyak elektron yang dapat tereksitasi ke pita konduksi. Kisi kristal akan mengalami perubahan karena ada perpindahan itu, sehingga meninggalkan lubang (*hole*) yang kekurangan elektron.



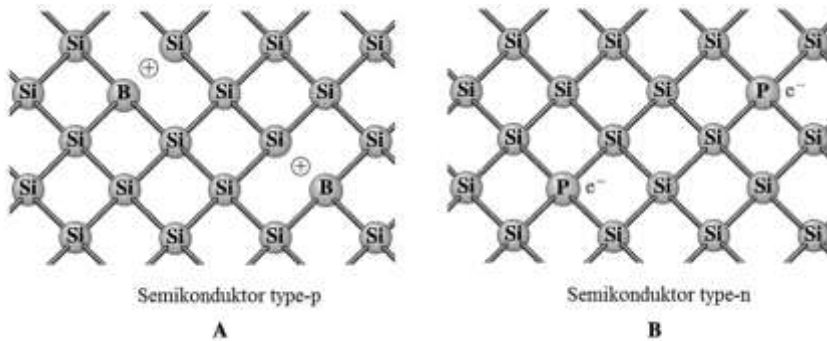
Gambar 3. 11 Pengaruh suhu terhadap konduktivitas semikonduktor

2. Doping semikonduktor

Sifat listrik semikonduktor dapat diubah dengan menambahkan/mengotori sejumlah atom yang berukuran hampir sama, namun dengan jumlah elektron valensi yang berbeda. Penambahan pengotor itu disebut juga *doping*. Ada dua jenis semikonduktor hasil doping, yaitu semikonduktor tipe p dan semikonduktor tipe n.

Suatu pengotor sengaja dimasukkan ke dalam kristal dalam jumlah hanya beberapa bagian per juta. Karena ada pengotor maka sejumlah atom dalam kristal zat padat diganti oleh atom lain. Contohnya, boron (B) atau

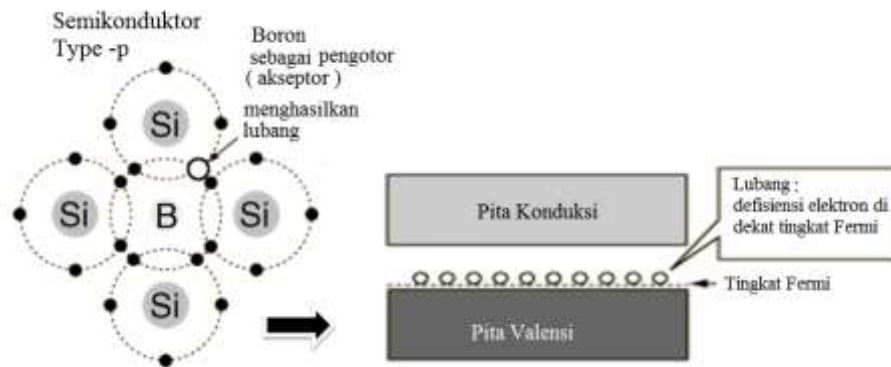
posfor (P) dimasukkan ke dalam silikon murni (Si) untuk menghasilkan zat yang mempunyai sifat semikonduktor.



Gambar 3. 12 Semikonduktor tipe p dan n

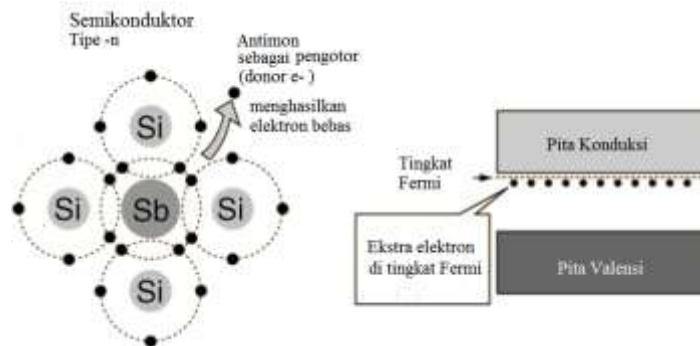
Dalam struktur kristalnya, tiap atom Si berikatan kovalen dengan 4 atom Si lainnya. Jika satu atom B ($2s^2 2p^1$) mengganti satu atom Si ($3s^2 3p^2$) maka satu ikatan Si—B menjadi kekurangan elektron. Jika dialiri arus listrik, maka 1 elektron dari atom tetangganya mengisi kekurangan ini, menghasilkan defisiensi elektron valensi yang disebut 'lubang' (bermuatan positif). Defisiensi elektron atau lubang tersebut berada pada tingkat fermi (lihat gambar 3.13). Ketika lubang itu diisi, elektron pada pita valensi akan mengisi rongga tersebut, sehingga aliran elektron dapat mencapai pita konduksi dan arus elektron terjadi dengan cara itu. Karena pembawa arus bersifat positif maka zat seperti itu disebut *semikonduktor tipe p*.

Jadi semikonduktor tipe p diperoleh dengan cara mendoping atom-atom yang bervalensi lebih rendah ke dalam semikonduktor. Silikon dapat diberi pengotor lain yang memiliki elektron valensi tiga adalah aluminium dan galium (akseptor elektron) agar menghasilkan semikonduktor tipe p. Contoh lain, Germanium dapat menjadi semikonduktor tipe p dengan menambahkan pengotor galium, aluminium, atau boron.



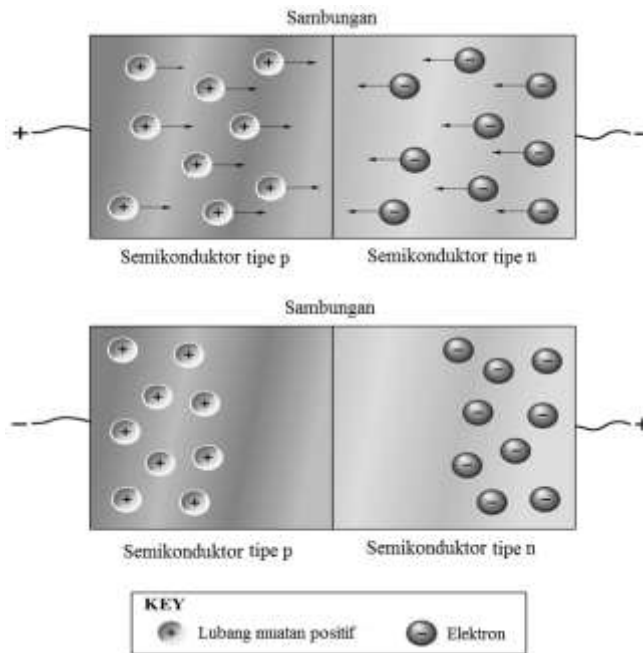
Gambar 3. 13. Semikonduktor tipe -p

Semikonduktor tipe n diperoleh dengan cara mendoping atom-atom bervalensi lebih tinggi ke dalam semikonduktor (lihat gambar 3.14). Penambahan pengotor bervalensi lima seperti Sb, As atau P menyumbangkan elektron bebas (donor elektron bebas). Elektron bebas itu berada pada tingkat fermi dan dapat masuk ke pita konduksi. Kekosongannya digantikan oleh elektron dari pita valensi, sehingga terjadi aliran elektron. Akibatnya konduktifitas semikonduktor instrinsik bertambah. Disebut tipe n, karena arus listrik dibawa oleh elektron bebas.



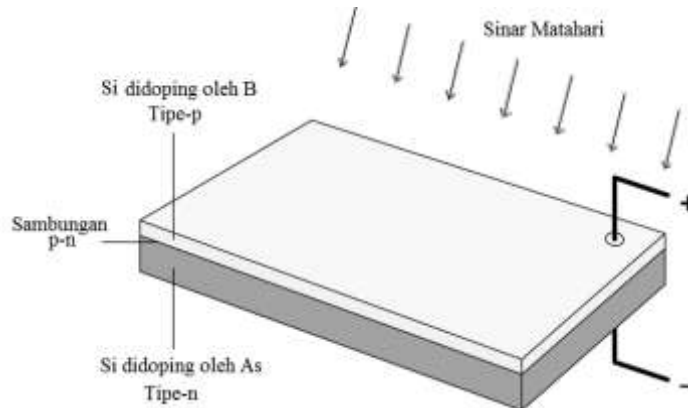
Gambar 3. 14 Semikonduktor tipe -p

Penemuan semikonduktor tipe p dan n membawa kemajuan pesat dalam bidang elektronika. Transistor yang digunakan dalam berbagai komponen elektronika dibuat dari semikonduktor tipe p dan n. Penggabungan semikonduktor tipe p dengan tipe-n menghasilkan gabungan p-n yang berfungsi sebagai *rectifier*. *Rectifier* adalah alat yang dapat mengalirkan arus listrik ke satu arah, namun tidak ke arah sebaliknya. Semikonduktor seperti itu dapat dibentuk langsung pada *chip* silikon dan banyak digunakan pada peralatan seperti komputer dan kalkulator.



Gambar 3. 15 . Rectifier: gabungan semikonduktor tipe p dan n

Batere surya (*solar cell*) atau batere silikon bertenaga sel surya terdiri dari lempeng silikon yang didoping oleh arsen (semikonduktor tipe n) dan ditutupi oleh lapisan tipis silikon yang dikotori oleh boron (semikonduktor tipe p) sebagaimana diperlihatkan pada gambar 3.16.



Gambar 3. 16 Batere silikon bertenaga sel surya

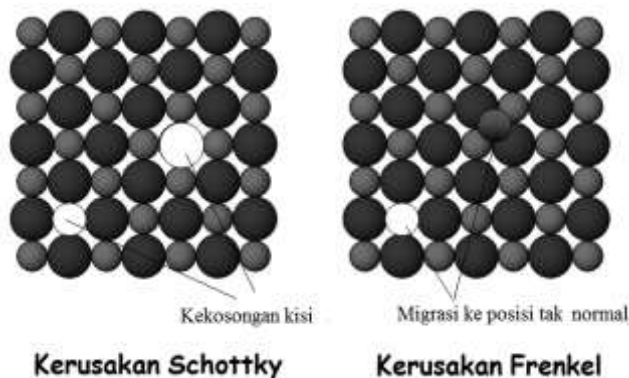
Jika dikenai sinar matahari, energi dari sinar matahari yang diserap mengganggu kesetimbangan antara elektron dan lubang yang terjadi pada dua lapisan semikonduktor tadi. Elektron-elektron yang mengabsorpsi energi surya dapat bergerak melalui sambungan p-n sehingga menghasilkan

arus listrik bertegangan lemah yang melalui kawat penghantar ((label “+” dan “-”). Jika betere surya terdapat dalam jumlah banyak arus listrik yang dihasilkan dapat digunakan untuk kerja yang berguna bagi manusia.

D.PENGARUH KERUSAKAN KISI TERHADAP SIFAT KONDUKTIVITAS

Sesungguhnya gambaran kristal sebagai barisan-barisan partikel yang teratur merupakan gambaran ideal. Dalam kebanyakan kristal nyata, keteraturan itu tidak sempurna. Penyimpangan dari kisi sempurna disebut kerusakan kisi (*lattice defect*).

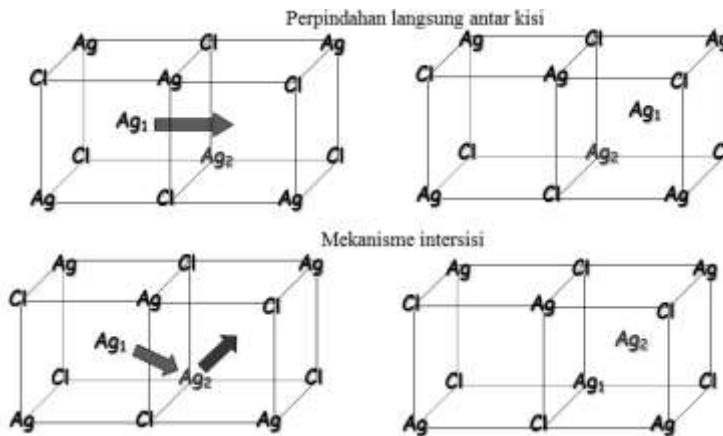
Ada dua macam kerusakan utama dalam kristal, yakni *kerusakan Frenkel* dan *kerusakan Schottky*. Kerusakan Schottky dihasilkan jika sejumlah ekuivalen posisi anion atau kation mengalami kekosongan dalam kisi kristal (gambar 3.17), namun demikian kristal tetap mempertahankan kenetralan muatannya. Kerusakan ini terjadi contohnya dalam dalam kristal alkali halida.



Gambar 3. 17 Kerusakan/cacat kisi

Kerusakan Frenkel disebabkan oleh kation-kation yang tidak ada pada posisi normalnya melainkan berada di antara lapisan-lapisan, atau pada posisi sisipan (*intersisi*). Kerusakan macam ini hanya dapat terjadi dalam zat padat di mana perbedaan ukuran kation dan anion memberikan daerah penyisipan yang cukup besar untuk menerima kation. Kerusakan Frenkel ditemukan dalam AgBr dan AgCl.

Kerusakan Frenkel pada AgCl dapat terjadi melalui dua cara yaitu perpindahan langsung antar kisi dan mekanisme intersisi, seperti digambarkan berikut ini;



Gambar 3. 18 Dua cara terjadinya kerusakan Frenkel pada AgCl

Kerusakan struktur kristal dapat juga disebabkan oleh adanya *senyawa nonstoikiometris*. Rumus kimia besi(II) sulfida paling baik ditulis $Fe_{(1-x)}S$, dengan x ialah fraksi posisi kation yang tak berisi. Untuk memelihara kenetralan, maka beberapa ion besi menjadi Fe^{3+} untuk mengimbangi kehilangan Fe^{2+} . Kerusakan seperti itu ditemukan dalam zat padat dengan kation dan atom yang dapat mempunyai lebih dari satu bilangan oksidasi, misalnya FeO , Cu_2O , dan CuO .

Pemberian pengotor (*doping*) ke dalam kristal dalam jumlah hanya beberapa bagian per juta, merupakan kerusakan kisi yang disengaja (sebagaimana telah dijelaskan pada bag C.1)

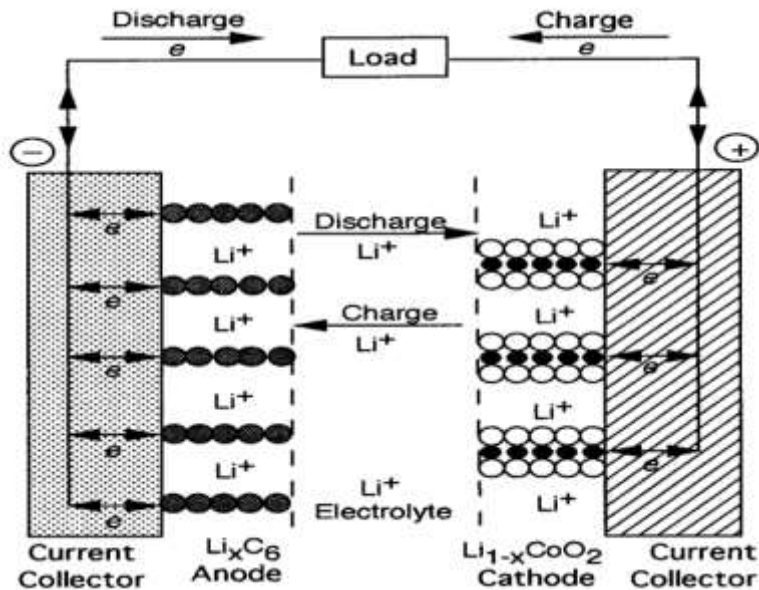
Kerusakan/cacat kisi adalah merupakan penyimpangan kristal zat padat dari kisi sempurna yang berpengaruh terhadap sifat konduktivitas zat. Biasanya hampir semua senyawa yang bersifat elektrolit adalah larutan atau berupa lelehan senyawa. Elektrolit adalah suatu substansi yang menghantarkan listrik melalui gerakan ion (kation-anion yang bergerak bebas). Berbeda dengan logam, hantaran listrik diakibatkan oleh elektron-elektron yang bergerak bebas.

Namun demikian beberapa elektrolit dapat berupa zat padat dan zat padat kristalin. Zat padat bersifat demikian biasa disebut: elektrolit padat atau *fast ion conductor* atau disebut juga *superionic conductor*. Pada elektrolit padat, ion-ion pada kisi dapat bergerak bebas, karena adanya kerusakan kisi atau senyawa yang non stoikiometris. Jadi konduktivitas ion pada elektrolit padat hanya dapat terjadi jika ada cacat kristal atau pada senyawa ion yang nonstoikiometri sebagaimana dijelaskan di atas. Dengan demikian akibat adanya kerusakan kisi itu, suatu zat padat kristal dalam bentuk padat mampu

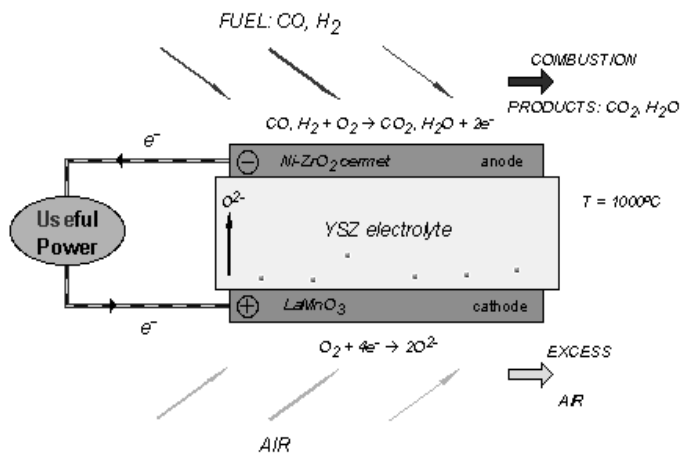
menghantarkan listrik dengan baik, tanpa harus dilelehkan atau dilarutkan. Berikut ini contoh-contoh elektrolit padat :

- Konduktor ion Ag^+ : AgI & RbAg_4I_5
- Konduktor ion Na^+ : natrium \square -Alumina (contoh : $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{25}$), NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$)
- Konduktor ion Li^+ : LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2
- Konduktor ion O^{2-} : Kristal kubus ZrO_2 ($\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$, $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$), d - Bi_2O_3 , Perovskites ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-y}$, ...)
- Konduktor ion F^- : PbF_2 & AF_2 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)

Terdapat sejumlah aplikasi praktis dari konduktor ion yang semuanya berdasarkan sel elektrokimia, antara lain : baterai litium (isi ulang) dan sel bahan bakar. Pada sel tersebut, konduktor ion diperlukan sebagai elektrolit atau elektrode atau untuk kedua-duanya.



Gambar 3. 19 Diagram baterai litium (isi ulang)



Gambar 3. 20 Diagram Sel bahan bakar

BAB IV. METALURGI

TUJUAN :

Mahasiswa dapat :

Mendeskripsikan prinsip metalurgi berbagai logam

INDIKATOR :

1. Menjelaskan kecenderungan umum ketersediaan logam-logam di alam
2. Menjelaskan prinsip-prinsip preparasi logam dan jenis-jenis paduan logam

URAIAN MATERI :

Logam mempunyai manfaat yang begitu luas dalam kehidupan. Oleh karena itu sangat penting untuk memahami perihal sifat-sifat logam dan kaitannya dengan ketersediaannya di alam. Bagian yang tak kalah penting adalah aspek metalurgi. Metalurgi adalah ilmu pengetahuan dan teknologi logam yang meliputi pengolahan dari bijih, pemurnian serta studi sifat maupun penggunaannya.

A.KETERDAPATAN LOGAM DI ALAM

Bentuk kelimpahan logam di dalam kerak bumi tergantung pada reaktivitas logam yang bersangkutan, kelarutan garamnya dan kemudahan garamnya bereaksi dengan air atau teroksidasi.

Logam-logam yang potensial reduksi standarnya (PRS) berharga positif berbeda ketersediaannya di alam dengan logam-logam yang PRSnya berharga negatif. Ingatlah ! logam dengan PRS positif tidak atau agak reaktif, karena sukar mengalami reaksi oksidasi. Sebaliknya logam-logam dengan PRS negatif merupakan logam yang aktif atau mudah teroksidasi. Oleh karena itu ketersediaannya di alam antara lain sebagai berikut :

- Logam-logam yang tidak reaktif biasanya terdapat sebagai unsurnya di alam, yaitu logam emas, perak dan platina.
- Logam-logam yang agak reaktif biasanya terdapat sebagai sulfida, misalnya CuS , PbS dan ZnS . Sulfida-sulfida ini sangat rendah kelarutannya terhadap air dan tahan terhadap oksidasi
- Logam-logam yang sedikit lebih reaktif berada dalam bentuk oksidanya, misalnya MnO_2 , Al_2O_3 , dan TiO_2
- Logam-logam yang paling reaktif seperti natrium dan kalium membentuk garam-garam yang larut dalam air laut atau air alam (garam-garam halida). Logam-logam ini terdapat juga sebagai garam-garam tak

larut bersama-sama dengan aluminosilikat, yaitu *albit* $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ dan *ortoklas* KAlSi_3O_8 . Kedua silikat ini sangat banyak di alam namun sifatnya stabil, sehingga tidak bisa digunakan untuk bahan baku produksi logam ybs. Namun akibat perubahan cuaca lambat laun, ion K^+ dan Na^+ dapat terbebaskan dan menjadi sumber mineral bagi tumbuhan.

- Magnesium dan kalsium di alam umumnya sebagai karbonat, sulfat dan silikat. Seperti halnya natrium dan kalium, sumber magnesium yang paling melimpah terkandung dalam air laut
- Aluminium paling banyak terdapat dalam bentuk *aluminosilikat*, seperti *muskovit* $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$ (salah satu bentuk mika) dan *kaolin* $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ (tanah lempung). Namun untuk memproduksi logam aluminium digunakan bijih aluminium berupa senyawa oksida tak larut seperti $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (bauxit atau korundum) dan garam kompleks fluorida $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Berikut ini tabel beberapa mineral logam dan komposisi utamanya.

Tabel 4. 1 Beberapa mineral logam

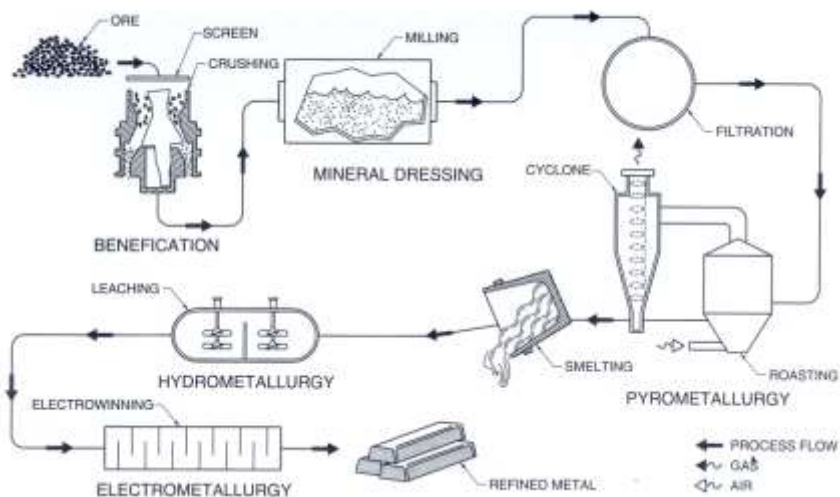
Logam	Mineral	Komposisi utama
Aluminium (Al)	Korundum Bauksit	Al_2O_3
Kromium (Cr)	Kromit	FeCr_2O_4
Tembaga (Cu)	Kalkosit Kalkopirit Malasit (<i>malachite</i>)	Cu_2S CuFeS_2 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Besi (Fe)	Hematit Magnetit	Fe_2O_3 Fe_3O_4
Timbel (Pb)	Galena	PbS
Mangan (Mn)	Pirolusit	MnO_2
Merkuri (Hg)	Cinnabar	HgS
Molibdenum (Mo)	Molibdenit	MoS_2
Timah (Sn)	Kaserit	SnO_2
Titanium (Ti)	Rutil Ilmenit	TiO_2 FeTiO_2
Seng (Zn)	Sfalerit	ZnS

B. PREPARASI DAN PRODUKSI LOGAM

Secara keseluruhan proses metalurgi meliputi :

- 1) Penambangan bijih (*ore*) atau disebut juga *mining* .
- 2) Pemekatan bijih melalui beberapa tahap.
- 3) Reduksi bijih untuk mendapatkan logam bebas (*extraction*)
- 4) Pemurnian logam (*refining*)
- 5) Pencampuran logam membentuk paduan logam (*alloys*) yang memiliki sifat-sifat tertentu yang diinginkan.

Pada gambar 4.1 diberikan gambaran umum proses pengolahan logam mulai dari bijihnya (*ore*) hingga menjadi logam murni (*refined metal*)



Gambar 4. 1 Bagan proses pengolahan logam

Dalam banyak kasus, fungsi setiap tahap tersebut saling bertumpang-tindih, misalnya penghilangan bahan kotoran mungkin menjadi bagian dari proses pemekatan bijih, sehingga prosedur berikutnya tidak diperlukan lagi.

1. Pemekatan Bijih

Bijih yang ditambang biasanya mengandung sedikit batuan tak berharga yang disebut batu reja (*gangue*). Oleh karena itu pada tahap ini dilakukan langkah-langkah sebagai berikut :

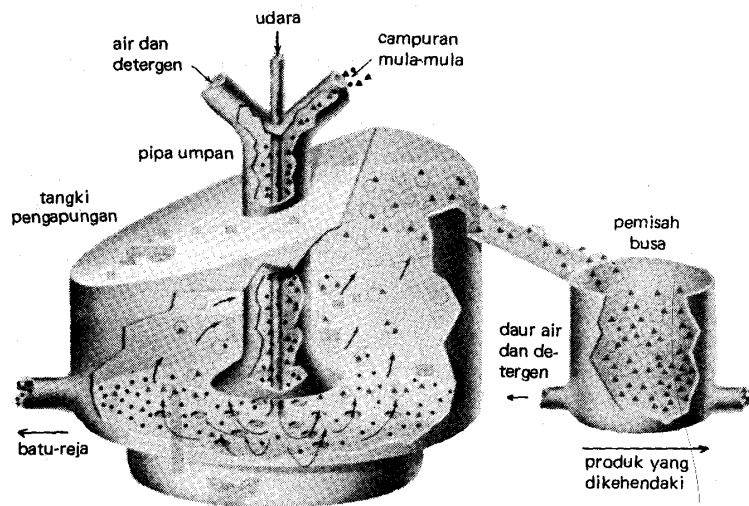
- Bijih yang mengandung mineral berharga (*benefication*) dipisahkan semaksimal mungkin dari batu reja. Umumnya dilakukan dengan

menghancurkan bijih menjadi pecahan-pecahan kecil sehingga mineral terpisah dari batu reja.

- Kemudian dipisahkan dengan cara fisis, seperti pencucian, pengapungan (*flotasi*) dan penarikan dengan magnet.
- Melalui pencucian dengan arus air turbulen, batu reja yang lebih ringan dapat terhanyutkan.

Bila cara tersebut belum efektif, maka dilakukan flotasi. Adapun langkah-langkah flotasi adalah sebagai berikut :

- Bijih yang telah halus dimasukkan ke dalam tangki berisi campuran air dan agen pelengket (misalnya minyak tusam atau pine oil). Agen pelengket ini berfungsi seperti suatu molekul sabun atau deterjen.
- Selanjutnya campuran diaduk dengan kuat sambil disemprotkan arus udara secara kuat melalui tangki.
- Partikel-partikel mineral akan terbawa ke permukaan oleh gelembung udara sebagai buih sehingga dapat dipisahkan. Sebagian besar batu reja akan tenggelam ke dasar tangki (lihat gambar 4.1)

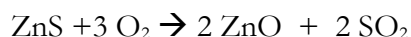


Gambar 4.2 Diagram sebuah tangki pengapungan (*flotasi*)

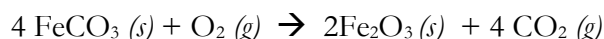
Beberapa mineral dapat ditarik keluar dari bijihnya yang telah dihancurkan dengan elektromagnet, contohnya magnetit Fe_3O_4 . Beberapa mineral tertentu dapat diberi muatan listik, lalu ditarik ke suatu lempeng bermuatan meninggalkan batu reja. Teknik ini serupa dengan yang digunakan dalam alat pengendap (*presipitator*) Cottrell.

Jika bijih-bijih tidak cukup dipisahkan dengan cara fisika, maka digunakan proses kimia seperti diuraikan berikut ini :

Beberapa mineral tertentu, proses pemekatan dilakukan dengan cara kimia. Bijih dipanggang (*roasting*) untuk mengusir keluar bahan kotoran yang lebih mudah menguap, untuk membakar habis bahan-bahan organik yang melekat dan untuk membentuknya menjadi senyawaan-senyawaan yang mudah dilebur. Pada pemanggangan dalam udara ini biasanya sulfida dan karbonat menjadi oksida. Pemanggangan dilakukan di bawah titik leleh yang bersangkutan, contohnya :



Suatu karbonat dapat berubah menjadi oksida, contohnya ;



Bijih umumnya mengandung banyak sekali batu-reja bahkan setelah dipekatkan. Seringkali, untuk menghilangkan batu-reja yang terakhir, suatu fluks (bahan pelebur) ditambahkan sewaktu langkah peleburan. Fluks adalah zat yang bergabung dengan batu reja, dan membuat suatu bahan yang meleleh yang disebut terak (*slag*) sementara campuran dipanaskan dalam tanur. Pada temperatur tinggi, terak berupa cairan yang tak larut dalam logam yang meleleh itu akan membentuk lapisan terpisah.

Jika batu-reja berupa oksida yang bersifat asam seperti silika, SiO_2 maka yang digunakan sebagai fluks adalah oksida basa yang murah seperti kapur, CaO . Kedua zat ini beraksi dalam tanur membentuk senyawa kalsium silikat. Pada suhu rendah kalsium silikat meleleh membentuk terak (*slag*) yang dapat dipisahkan. Terak dapat dipadatkan sebagai massa mirip gelas untuk dibuang atau dimanfaatkan kembali pada pembuatan semen Portland. Reaksinya, sebagai berikut :



Jika batu-reja bersifat basa, misalnya kalsium atau magnesium karbonat, fluks yang digunakan adalah oksida asam yang murah, contohnya silika (SiO_2).

Untuk produksi logam tertentu, seperti tembaga, seng dan besi proses penghilangan kotoran menggunakan fluks dilakukan bersamaan atau setelah proses reduksi (*smelting*)

Proses pemanggangan bijih umumnya menghasilkan zat-zat pencemar udara. Oleh karena itu, metode pemanggangan pada masa kini semakin banyak dihindari. Sebagai gantinya digunakan metode kimia basah, yaitu dengan cara melarutkan sebagian atau seluruh bijih dengan suatu asam atau basa. Kadang-kadang suatu senyawaan dari logam yang dikehendaki diendapkan dari larutan atau dapat juga bahan kotorannya yang diendapkan.

2. Ekstraksi Logam Dari Bijih

Ekstraksi logam dari bijih pekat merupakan proses reduksi logam dari tingkat oksidasi positif menjadi logam bebas. Proses ini disebut juga proses smelting. Proses smelting untuk logam tertentu mungkin saja melibatkan metode kimia yang diuraikan pada sub pemekatan bijih.

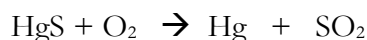
Proses ekstraksi dan reduksi logam serta pemurniannya secara umum terbagi dalam tiga macam metalurgi, yaitu ;

a. Pirometalurgi ,

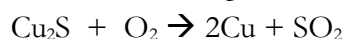
Pirometalurgi melibatkan reaksi kimia yang berlangsung pada suhu tinggi. Pada proses ini terjadi reaksi reduksi. Zat pereduksi yang digunakan berlainan tergantung kemudahan logam untuk mengalami reaksi reduksi.

Logam mulia dalam grup VIIB dan IB mudah diproduksi. Platinum, emas, dan kadang-kadang perak ditemukan dalam bentuk unsurnya dan hanya perlu dipanaskan untuk membuatnya meleleh keluar dari batu-reja. Oleh karena banyak oksida dari logam yang kurang aktif, diuraikan oleh panas yang sangat tinggi, memanggng saja dengan udara sudah cukup untuk mereduksinya.

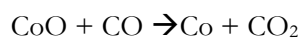
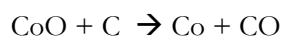
Sebagai contoh pemanggngan bijih sulfida dari merkurium, akan lebih membentuk logamnya daripada membentuk oksida logam ;



Tembaga(I) sulfida yang meleleh, direduksi dengan menghebumbuskan udara panas melaluinya :



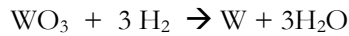
Oksida dari banyak logam yang sedang-sedang saja aktifnya, dapat direduksi oleh karbon (kokas). Reaksi untuk kobalt oksida adalah:



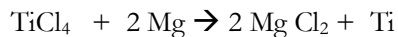
Metode reduksi ini juga cocok untuk logam dari keluarga besi dan untuk beberapa lainnya seperti timbel, timah, dan zink. Karbon merupakan zat pereduksi yang efektif dalam kebanyakan proses peleburan karena relatif murah dan pemakaiannya mudah.

Produksi logam tertentu tak dapat menggunakan karbon sebagai pereduksi, karena karbon cenderung membentuk karbida dengan logam tertentu, seperti krom dan mangan. Jadi karbon tidak bisa digunakan untuk mereduksi semua bijih-bijih oksida dari logam yang hanya sedang-sedang saja aktifnya.

Reduksi dengan hidrogen dapat digunakan bila karbon tidak sesuai. Tungsten oksida direduksi dengan hidrogen. Hal ini karena dengan karbon sebagai zat pereduksi, logam yang diproduksi akan tercampur dengan karbida. Reaksi reduksi menggunakan hidrogen, sebagai berikut :



Jika senyawaan tak dapat direduksi dengan memuas kan dengan karbon atau hidrogen, suatu logam aktif dapat digunakan sebagai zat pereduksi. Logam aktif seperti ; aluminium, magnesium, natrium, dan kalsium, cukup aktif untuk menjadi zat pereduksi yang baik. Contoh :



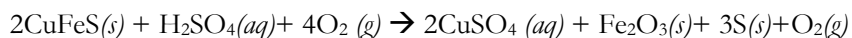
Namun disayangkan metode pirometalurgi menghasilkan gas-gas pencemar dan polutan lain yang mengotori atmosfer, diantaranya produksi gas CO₂ yang berlebihan, CO₂, SO₂, As₂O₃ (dari pembakaran kokas/batu bara).

b. Hidrometalurgi

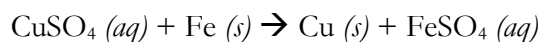
Hidrometalurgi adalah istilah umum untuk proses yang melibatkan larutan air dalam ekstraksi dan reduksi logam (disebut juga metode basah). Proses ini merupakan alternatif lain yang dikembangkan untuk menghindari dampak polusi udara dari metode pirometalurgi. Selain itu metode ini lebih efektif untuk ekstraksi bijih-bijih dengan peringkat rendah yang sukar untuk dipekatkan.

Umumnya prosedur yang dilakukan sebagai berikut ; Bijih melalui proses leaching (peluluhan atau pelumeran), Pada proses ini logam atau senyawanya terlarut lepas dari bijihnya atau langsung keluar dari endapan bijihnya oleh larutan air. Setelah pemurnian larutannya, senyawa logam murni dapat dipisahkan atau direduksi langsung Sering larutan hasil peluluhan dapat diregenerasi dan dipakai kembali untuk proses peluluhan berikutnya. Setelah perubahan menjadi larutan ionnya, ion logam direduksi dengan logam lain yang lebih reaktif atau dengan pereduksi lain.

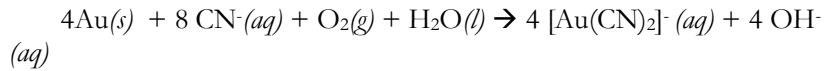
Contoh proses hidrometalurgi pada ekstraksi bijih tembaga dalam bentuk CuFeS₂. Tembaga dapat diluluhkan oleh asam sulfat bersama oksigen. Persamaan reaksinya, sebagai berikut:



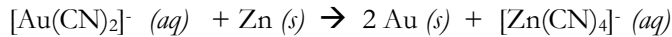
Kemudian ion logam Cu²⁺ direduksi oleh Fe, persamaan reaksinya, sebagai berikut:



Emas diluluhkan larutan sianida bersama oksigen menurut persamaan reaksi, sebagai berikut:



Kemudian direduksi menggunakan seng, persamaan reaksinya sebagai berikut ;



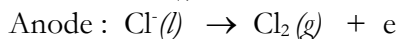
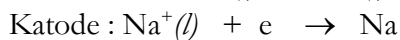
c. Elektrometalurgi

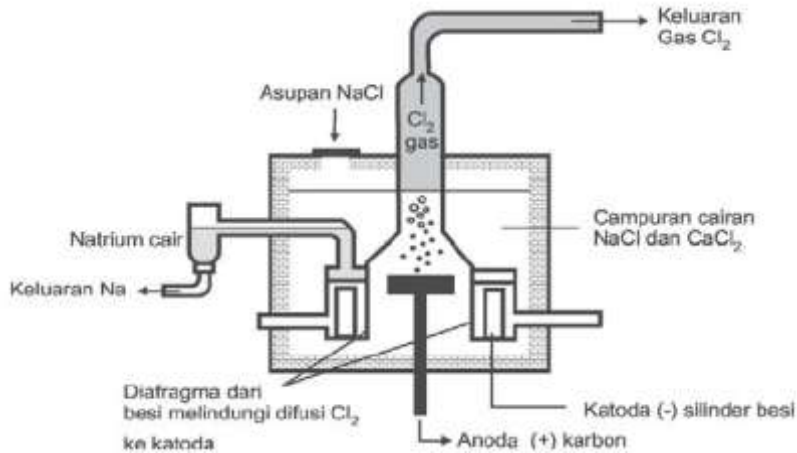
Elektrometalurgi adalah proses reduksi atau pemurnian logam dengan menggunakan energi listrik (elektrolisis). Logam yang diproduksi dengan cara ini, adalah logam yang aktif, karena tak ada reduktor yang dapat mereduksinya. Natrium dan magnesium diproduksi dengan cara elektrolisis lelehan garamnya. Aluminium dibuat dengan cara elektrolisis lelehan oksidanya (bauksit). Berikut ini dijelaskan beberapa proses pemurnian logam dengan cara elektrometalurgi.

1) Proses Down

Natrium dibuat dari elektrolisis (elektrometalurgi) lelehan NaCl melalui proses Down (gambar 4.3). Lelehan NaCl (67%) yang dielektrolisis dicampur dengan kalsium klorida CaCl_2 (33%). Penambahan CaCl_2 itu untuk menurunkan titik lebur NaCl dari 801°C menjadi 580°C .

Elektrometalurgi dengan proses Down dilakukan dalam sel silinder dengan anode (grafit) dipasang di tengah di kelilingi oleh katode baja. Kedua elektrode dipisahkan dengan diafragma ayakan baja silinder, sehingga hasil elektrolisis berupa lelehan logam natrium mengapung pada bagian atas katode dan tidak bersentuhan dengan gas klor di ruang anode. Natrium cair yang mengandung 0,2% Ca itu didinginkan hingga suhu 110°C agar logam Ca menjadi padat dan terkumpul di dasar wadah. Kemudian natrium cair dipompakan ke dalam wadah pencetak, didinginkan dan menjadi padat. Persamaan reaksi yang terjadi pada elektrolisis adalah :





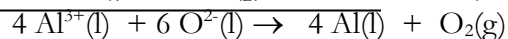
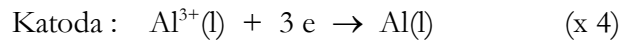
Gambar 4. 3 Sel Down

2) Proses Hall

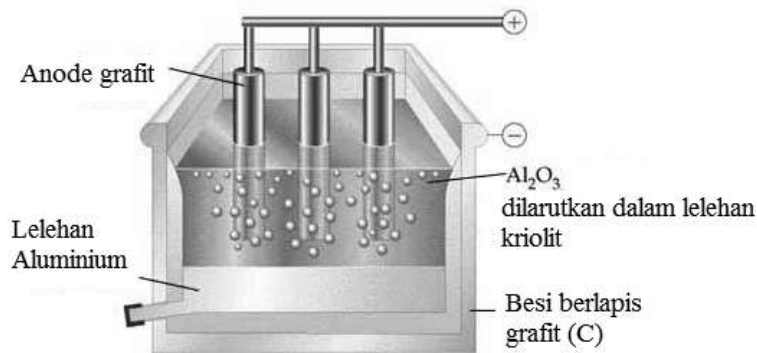
Aluminium diproduksi dengan cara elektrolisis lelehan oksidanya (Al_2O_3) atau lelehan garamnya (AlCl_3). Pada elektrolisis, Al_2O_3 dicampur dengan *kriolit* Na_3AlF_6 agar titik leleh Al_2O_3 menurun dari 2000°C menjadi 1000°C (gambar 4.4). Elektrolisis berlangsung pada suhu sekitar 1000°C dalam suatu alat elektrolisis yang disebut sel Hall-Heroult. Pada sel ini, batang grafit sebagai anoda dipasang secara paralel, sedangkan wadah sel (berupa bak penampung) yang terbuat dari baja berlapis grafit bertindak sebagai katoda. Prosesnya dinamakan proses Hall sesuai nama penemunya C. Hall (1886).

Reaksi elektrolisis berlangsung rumit dan belum sepenuhnya dipahami, tetapi melihat hasil akhir yang diperoleh, reaksinya dapat disederhanakan menjadi : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{l}) + 3 \text{O}^{2-}(\text{l})$

Reaksi –reaksi di elektrode :



Oksigen hasil reaksi pada suhu tinggi dapat bereaksi dengan anode karbon menghasilkan gas CO dan CO_2 . Akibat reaksi itu lama kelamaan ketebalan anode semakin berkurang, sehingga secara periodik harus diganti. Lelehan logam Al hasil reaksi mengumpul pada bagian dasar sel, sehingga mudah dikeluarkan. Perolehan logam Al mencapai kemurnian 99,8 – 99,9 %.



Gambar 4. 4 Elektrolisis Al_2O_3 Sel Hall-Heroult

Logam-logam golongan III B dan deret lantanida juga dielektrolisis dari lelehan garam kloridanya.

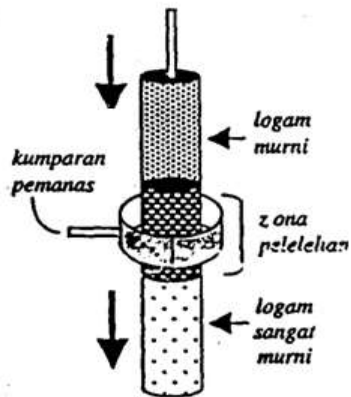
Untuk memurnikan logam tembaga hasil reduksi, juga dilakukan elektrolisis. Ini dilakukan karena adanya pengotor pada logam tembaga yang tidak terpisahkan pada proses reduksi dengan suatu reduktor.

3. Pemurnian Logam

Pemurnian atau penyesuaian komposisi bahan kotoran dalam logam kasar, disebut *pemurnian (refining)*. Pemurnian logam kasar perlu dilakukan karena dua aspek; a) adanya pengotor dapat mengakibatkan logam yang bersangkutan tidak dapat dimanfaatkan sesuai dengan yang diinginkan. Contohnya, adanya arsenik dalam persentase kecil dalam tembaga dapat menurunkan sifat konduktivitas listrik 10% - 20%. ; b) pengotor itu sendiri mungkin saja merupakan zat yang berharga, contohnya sebagian besar perak merupakan hasil samping dari metalurgi timbel dan tembaga.

Ada empat metode refining, yaitu :

- 1) Destilasi logam ; logam-logam dengan titik didih rendah, misalnya, merkurium, bismut, seng, nikel dan magnesium—dapat dipisahkan dari kebanyakan bahan kotorannya dengan penyulingan sederhana.
- 2) Proses Elektrolisis; Seperti telah disinggung di atas, tembaga adalah logam yang dimurnikan dengan metode ini.
- 3) Oksidasi pengotor yang harus dipisahkan, misalnya untuk besi
- 4) Pemurnian zona (*zona refining*) ; Metode ini menghasilkan logam dengan kemurnian yng sangat tinggi (lihat gambar 4.4)



Gambar 4. 5 Metode zone refining untuk pemurnian logam

Sebuah kumparan pemanas digerakkan perlahan-lahan sepanjang sepotong batang logam, sambil melelehkan suatu zona yang sempit. Selagi lingkaran logam yang meleleh itu ikut bergerak bersamanya, logam yang relatif tak murni meleleh pada tepi depan, dan logam yang lebih tinggi kemurniannya mengkristal pada tepi belakang dari zona yang meleleh itu. Bahan-bahan kotoran mengumpul dan turut bergerak bersama zona cairan ke bagian ujung, lalu dipotong putus dan dibuang.

C.LOGAM PADUAN (*ALLOY*)

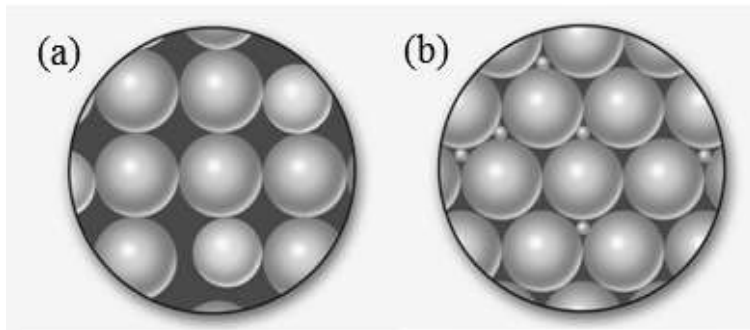
Kombinasi dua unsur logam atau lebih disebut alloy atau paduan logam. Atom-atom dalam alloy diikat bersama oleh ikatan logam seperti halnya logam umumnya. Sifat fisik alloy berbeda dengan unsur-unsur penyusunnya. Tujuan utama memproduksi alloy adalah untuk; 1) meningkatkan kekuatan dan kekerasan, 2) ketahanan terhadap korosi, 3) meningkatkan penampilan fisik dan 4) menurunkan titik leleh logam

Unsur atau logam dengan proporsi lebih banyak sebagai logam dasar merupakan komponen “pelarut”, sedangkan unsur atau logam dengan proporsi lebih sedikit sebagai unsur paduan (*alloying elements* – “terlarut”). Komponen-komponen alloy itu terdispersi secara merata, sehingga ada dua tipe alloy, yaitu alloy tersubstitusi (*substitutional alloys*) dan alloy sisipan (*interstitial alloys*) larutan padatan dan senyawa alloy.

- Pada alloy tersubstitusi: ukuran atom-atom logam yang membentuk paduan hampir sama, sehingga bertindak sebagai seolah-olah sebagai partikel-partikel zat terlarut yang berada dalam pelarut atom-atom logam. Syarat yang harus dipenuhi agar dapat dua buah logam dapat membentuk alloy tersubstitusi, adalah : 1). Ukuran kedua atom logam

hampir sama ; 2) struktur kristal logam sama atau hampir ; 3) sifat-sifat kimiawi kedua logam harus mirip.

- Pada alloy sisipan, ukuran atom-atom logam (terlarut) disisipkan ke dalam atom-atom logam “pelarut”. Ukuran komponen yang ‘terlarut’ lebih kecil dari pelarut.



Gambar 4. 6 (a) alloy tersubstitusi (b) alloy sisipan

Contoh alloy tersubstitusi adalah :

- Emas dan tembaga, yang membentuk satu fase tunggal dengan campuran 1:1. Keduanya mempunyai jari-jari atom yang tidak terlalu berbeda, yaitu 114 pm (emas) 128 pm (tembaga). Struktur kristalnya keduanya sama yaitu *ccp*.
- Timbel ($r = 175$ pm) dan timah ($r = 162$ pm), membentuk *alloy* yang digunakan untuk logam patri (solder). Alloy yang dibentuk berupa padatan lunak yang hanya mengandung 20 % timah. Hal ini karena struktur kristal timbel mengadopsi *fcc*, sedangkan timah mengadopsi struktur yang lebih rumit. Paduan kedua logam itu memungkinkan alloy meleleh pada suhu tak terlalu tinggi, namun cepat membeku.

Bila syarat itu tidak dipenuhi, biasanya menghasilkan paduan logam berupa senyawa antar logam (*intermetallic compounds*). senyawa antar logam merupakan alloy yang homogen dengan sifat-sifat dan komposisi tertentu. Contoh senyawa antar logam adalah :

- Co_5Sm digunakan sebagai magnet dalam *headset* dan speaker.
- Seng dan tembaga membentuk tiga jenis senyawa alloy, yaitu CuZn (β -kuningan), Cu_5Zn_8 (γ -kuningan) dan CuZn_3 (ϵ -kuningan). ϵ -kuningan merupakan alloy yang rapuh, jika dipukul dengan palu akan hancur seperti gelas. β -kuningan (70-85%Cu dan 15 -30% Zn) merupakan alloy yang paling keras, lebih keras dari tembaga murni, sehingga digunakan sebagai pipa.

Emas 18 karat merupakan alloy dari 75% Au ; 10-20% Ag dan 5-15% Cu. Stainless steel merupakan alloy tahan karat berupa campuran 65-85% Fe; 12-20% Cr; 2-15% Ni; 1-2 % Mn; 0,1-1% C dan 0,5 -1% Si.

Peralatan makan dari perak merupakan alloy dari 92,5 % Ag dan 7,5 % Cu

BAB V. KARAKTERISTIK LOGAM-LOGAM

BLOK S DAN P

TUJUAN :

Mahasiswa dapat :

Memahami struktur dan reaktifitas logam-logam blok s dan p serta aplikasinya dalam penentuan karakter sintesis dan penggunaan unsur/senyawanya.

INDIKATOR :

1. Menyimpulkan keteraturan sifat fisik dan sifat kimia logam alkali.
2. Menjelaskan ekstraksi logam alkali dari sumber-sumber di alam.
3. Mendata berbagai penggunaan logam alkali dan senyawanya.
4. Menyimpulkan keteraturan sifat fisik dan sifat kimia logam alkali tanah.
5. Mendeskripsikan ekstraksi logam alkali tanah dari sumber-sumber di alam.
6. Mendata penggunaan logam alkali tanah dan senyawanya
7. Menyimpulkan keteraturan sifat fisik dan sifat kimia logam-logam blok p
8. Menjelaskan ekstraksi logam-logam blok p
9. Mendata penggunaan logam-logam blok p dan senyawanya

URAIAN MATERI :

A.LOGAM DAN SENYAWA ALKALI

Alkali adalah kelompok unsur-unsur logam yang terletak pada kolom paling kiri dalam sistem periodik. Alkali termasuk golongan I A atau golongan 1. Konfigurasi elektron logam alkali berakhir pada orbital s, karena itu disebut juga unsur-unsur blok s. Yang termasuk alkali adalah litium (Li), natrium (Na), Kalium (K), rubidium (Rb), Sesium (Cs) dan Fransium (Fr).

Hidrogen meskipun terletak pada golongan IA, tidak termasuk unsur alkali, karena berupa gas dan berbeda sifat dengan alkali. Penempatan hidrogen pada golongan IA, karena sama-sama mempunyai 1 elektron valensi. Fransium bersifat radioaktif, sifat-sifatnya belum banyak diketahui, sehingga tidak akan dibahas di sini

Semua alkali berupa zat padat berwarna putih perak ringan, lunak, titik lelehnya rendah, konduktivitas listik dan panas yang tinggi. Sesium

memiliki titik leleh terendah sebesar 28,4°C. Natrium hanya kira-kira sekeras karet penghapus, sehingga mudah dikerat dengan pisau. Data sifat fisika Unsur-unsur dapat dilihat pada tabel 5.1

Tabel 5. 1 Data Beberapa Sifat Alkali

Logam	Titik Leleh (° C)	Titik Didih (° C)	Kekerasan (Skala Mohs)	Densitas (g/cm ³) 20 °C
Li	181	1347	0,6	0,53
Na	97,8	883	0,4	0,97
K	63,6	774	0,5	0,86
Rb	38,9	688	0,3	1,53
Cs	28,4	28,4	0,3	1,90

Sebagai terlihat dalam tabel 5.1. *makin ke bawah dalam golongan, titik leleh dan titik didih unsur-unsur alkali semakin rendah*. Sifat ini kebalikan dari sifat gas mulia. Penyebabnya adalah atom-atom alkali terikat satu sama lain oleh *ikatan logam*, sedangkan pada gas mulia oleh gaya van der Waals. Ikatan logam ini semakin lemah dengan meningkatnya ukuran atom, karena makin melemahnya daya tarik inti terhadap elektron yang dipakai berikatan logam.

Ikatan logam antara atom-atom alkali tidak begitu kuat, karena masing-masing hanya menyediakan 1 elektron untuk dipakai berikatan, sedangkan ukuran atomnya besar. Akibatnya logam alkali cukup lunak sehingga mudah dipotong dengan pisau. Dari tabel 5.1. Dapat dilihat bahwa makin ke bawah dalam satu golongan, logam alkali semakin lunak. Berdasarkan skala perbandingan ; talk mendapat *skala Mohs* (skala kekerasan) = 0 dan intan yang terkeras, skala Mohsnya = 10. Sedangkan lilin = 0,2 ; aspal = 1-2 ; kuku jari = 2,5 ; tembaga = 2,5-3 ; besi = 4 – 5 dan krom = 9.

Logam alkali paling reaktif diantara logam yang lain. Kereaktifan unsur-unsur bertambah besar dari Li ke Cs sesuai dengan bertambahnya jari-jari atom. Bagaimana hubungan antara kereaktifan dengan besarnya jari-jari atom ?

Dari tabel 5.2 dapat dilihat bahwa harga energi ionisasi logam alkali ke arah bawah dalam satu golongan semakin rendah, sedangkan jari-jari atom semakin besar sesuai dengan kenaikan nomor atomnya. Dengan makin besarnya jari-jari atom , semakin besar pula jarak antara inti atom dan elektron valensinya, sehingga elektron valensinya semakin mudah lepas. Energi ionisasi yang diperlukan untuk melepas elektron valensinya dari Li

ke Cs pun semakin berkurang. Energi ionisasi yang rendah menunjukkan semakin mudah logam itu mengalami reaksi oksidasi (semakin reaktif) atau bersifat reduktor kuat (harga PRS negatif).

Tabel 5. 2 Data Beberapa Sifat Alkali

Logam	Energi Ionisasi kJ/mol (0 K)	Jari-jari Atom (ppm)	Jari-jari ion M^+ (ppm)	Entalpi atomisasi kJ/mol	PRS (volt)
Li	520	152	76	162	-3,03
Na	496	186	102	110	-2,713
K	419	227	138	90	-2,925
Rb	403	248	152	88	-2,93
Cs	376	265	167	79	-2,92

Akibat kereaktifannya itu (mudah teroksidasi), di alam tidak terdapat dalam keadaan bebas sebagai unsurnya. Sifat ini terlihat pada reaksinya yang hebat bila berhubungan dengan air, gas oksigen dan halogen. Reaksi-reaksinya sebagai berikut

1) *Reaksi dengan air*

Semua alkali (*l*) bereaksi hebat dengan air membebaskan gas hidrogen yang segera terbakar di udara. Sesuai dengan urutan kereaktifan, reaksi Li dengan air berlangsung lambat, dengan natrium sangat cepat dan dengan kalium meledak.

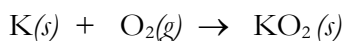
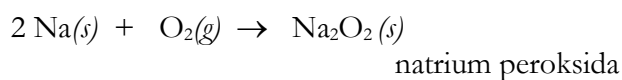
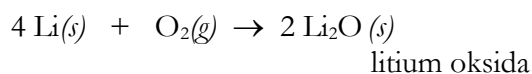


Contoh :



2) *Reaksi dengan oksigen*

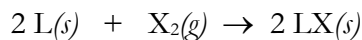
Logam alkali terbakar dalam oksigen membentuk oksida, peroksida dan superoksida. Litium hanya membentuk oksida biasa, natrium membentuk peroksida, sedangkan kalium membentuk superoksida. Reaksinya :



kalium superoksida

3) Reaksi dengan halogen

Reaksi dengan halogen juga berlangsung dengan cepat membentuk halida



Oleh karena itulah, penyimpanannya logam alkali harus direndam dalam minyak tanah (*kerosin*) agar tidak dapat berhubungan dengan oksigen maupun uap air dari udara. Logam alkali sering juga disebut 'super logam' karena sangat reaktifnya logam alkali dibandingkan dengan logam lain.

Logam alkali mempunyai warna nyala yang khas, yaitu Li merah tua ($\lambda = 670,8$ nm), Na kuning ($\lambda = 589,2$ nm), K violet ($\lambda = 766,5$ nm), Rb merah violet ($\lambda = 780$ nm) dan Cs biru ($\lambda = 455,5$ nm). Warna nyala yang khas ini antara lain dapat dilihat bila kita membakar garam alkali. Anda dapat melakukannya dengan memercikkan garam dapur (NaCl) ke atas nyala api yang berwarna biru.

Warna nyala tersebut timbul akibat sejumlah energi dari nyala api diserap oleh elektron-elektron sehingga mengalami eksitasi dari keadaan dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Ketika elektron tereksitasi kembali ke keadaan dasarnya dilepaskan energi cahaya yang khas sebesar energi panas yang diterimanya. Setiap atom logam alkali mengalami transisi elektron yang unik, sehingga menghasilkan spectrum warna yang berbeda-beda. Contohnya : warna nyala kuning dari natrium merupakan hasil emisi foton (energi) ketika dalam elektron dalam orbital $3p'$ (dalam keadaan tereksitasi) kembali ke orbital $3s'$ (keadaan dasar).

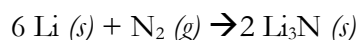
1. Litium

Dibandingkan dengan unsur segolongannya, litium mempunyai perbedaan kecenderungan sifat. Berikut ini deskripsi beberapa sifat litium yang berbeda dari yang lainnya.

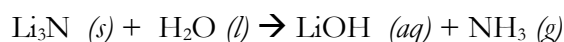
Litium merupakan yang paling kecil densitasnya daripada semua unsur padatan pada tekanan dan suhu kamar. Permukaan logam litium mengkilap dan berwarna keperakan seperti halnya logam alkali lain. Namun bila terkena udara lembab segera tertutup lapisan tebal hitam akibat reaksinya dengan oksigen yang diikuti reaksi lebih lanjut dengan gas CO_2 membentuk Li_2CO_3 .

Di antara logam alkali, logam litium satu-satunya yang dapat bereaksi dengan gas nitrogen. Untuk memecahkan ikatan ganda Tiga pada nitrogen diperlukan energi sebesar 945 kJ/mol. Untuk menyeimbangkan kebutuhan ini, energi kisi dari senyawa produk harus tinggi. Litium

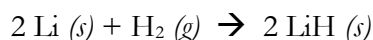
mempunyai densitas muatan yang paling besar dibandingkan logam alkali lain, sehingga senyawa nitrida yang terbentuk akan mempunyai energi kisi yang cukup tinggi. Persamaan reaksinya sebagai berikut :



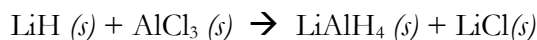
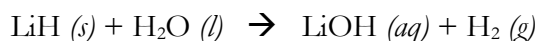
Senyawa nitrida itu sangat reaktif, bila direaksikan dengan air segera menghasilkan gas amonia, persamaan reaksinya sebagai berikut



Litium bereaksi dengan gas hidrogen membentuk litium hidrida (LiH) menurut persamaan reaksi:

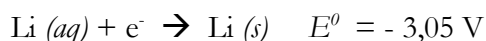


Litium hidrida mudah bereaksi dengan air, demikian juga dengan aluminium klorida, persamaan reaksinya sebagai berikut:



Sifat litium hidrida ini dimanfaatkan sebagai zat pengering peiarut organik, dan aluminium hidrida digunakan untuk agen pereduksi pada sintesis senyawa-senyawa organik.

Litium cair merupakan zat yang paling korosif. Jika logam litium dilelehkan dalam suatu wadah dari bahan gelas, maka akan terjadi reaksi spontan dengan gelas, meninggalkan lubang pada wadah tersebut; reaksi ini disertai dengan emisi cahaya putih kehijauan yang tajam. Tentu saja reaktivitas litium ini akibat dari harga PRS yang paling negatif diantara unsur-unsur lain.



Litium dalam banyak hal menunjukkan sifat yang mirip dengan logam alkali tanah, terutama magnesium yang mempunyai hubungan diagonal dengannya.

Sifat-sifat yang mirip itu antara lain :

- a) Kekerasan litium mirip dengan logam magnesium
- b) Litium membentuk oksida normal seperti magnesium (tidak dapat membentuk peroksida maupun superoksida)
- c) Bereaksi dengan nitrogen membentuk senyawa nitrida
- d) Dapat membentuk senyawa dikarbida, yaitu Li_2C_2 (litium asetilida)
- e) Tiga garam litium, yaitu karbonat, fosfat dan fluoride kelarutannya rendah

- f) Dapat membentuk senyawa organometalik (senyawa koordinasi oleh atom karbon organik), seperti halnya magnesium.

Kulit bumi mengandung kira-kira 0,006% massa litium. Unsur litium juga terdapat dalam air laut hingga kira-kira 0,1 ppm massa. Sumber utama litium adalah mineral spodumene $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Litium diperoleh dari elektrolisis lelehan LiCl dengan campuran beberapa garam inert agar titik lelehnya turun hingga sekitar $500\text{ }^\circ\text{C}$. Litium digunakan untuk membuat berbagai jenis paduan logam (*alloy*). Rendahnya densitas litium dimanfaatkan untuk membuat alloy. Paduan litium dengan logam lain menghasilkan logam yang ringan dan kuat, sehingga digunakan untuk membuat pesawat terbang. Contoh alloy untuk keperluan ini mempunyai komposisi : 14 % Li, 1% Al, dan 85% Mg. Alloy dengan komposisi demikian menghasilkan logam yang tahan terhadap suhu tinggi.

Litium juga digunakan untuk pembuatan baterai karena dapat menghasilkan potensial listrik yang besar, namun ringan dan kompak. Industri terbesar pemanfaatan litium yaitu untuk campuran minyak pelumas otomotif. Senyawa yang dipakai adalah litium stearat $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOLi}$. Senyawa ini dicampurkan ke dalam pelumas agar tahan air dan tidak mengeras pada suhu rendah dan tetap stabil pada suhu tinggi.

2. Natrium dan Kalium

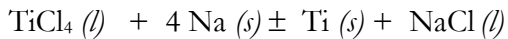
Natrium dan kalium melimpah di dalam kerak bumi, terutama sebagai senyawa alumino silikat dalam tanah dan batu-batuan (*feldspar*, *zeolit* dan *mika*). Adanya pengaruh cuaca mengakibatkan batu-batuan tersebut melepas ion-ion Na^+ dan K^+ dan kemudian menjadi senyawa yang mudah larut dan akhirnya terkumpul dalam air laut. Air laut mengandung ! 3,5 % berat NaCl . Di tempat-tempat tertentu terdapat mineral natrium dan kalium seperti garam batu *halit* (NaCl), *sylvite* (KCl) dan *karnalit* ($\text{KCl.MgCl.6H}_2\text{O}$). Mineral ini mungkin deposit (endapan) yang berasal dari air laut yang telah mengering. Kalium yang terdapat di alam bersifat sedikit radioaktif, karena mengandung isotop radioaktif ^{40}K (0,02%) dengan waktu paruh $1,3 \times 10^9$ tahun.

Unsur-unsur alkali lain juga terdapat dalam batuan aluminosilikat dalam jumlah yang jauh lebih sedikit. Fransium yang bersifat radioaktif paling sedikit terdapat dalam kulit bumi, diperkirakan tidak sampai 25 gram fransium ada dalam kulit bumi

Oleh karena logam alkali termasuk logam yang sangat reaktif dan merupakan reduktor kuat, maka tak mungkin mengekstraksi logam dengan cara reduksi. Karenanya, logam alkali diperoleh melalui proses elektrolisis (lihat bab IV)

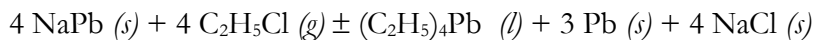
Berikut ini beberapa penggunaan logam natrium :

- a) Penggunaan utama logam natrium ialah untuk ekstraksi logam-logam lain, karena sifat pereduksinya yang sangat kuat. Reduksi menggunakan natrium sangat efektif untuk logam-logam yang kelimpahannya sedikit di alam, seperti logam thorium, zirkonium, tantalum dan titanium. Contohnya :



Pencucian dengan air akan melarutkan NaCl, sehingga diperoleh Ti murni

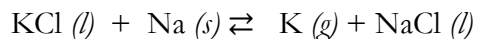
- b) Natrium banyak digunakan untuk pembuatan Tetra Ethyl Lead (TEL), yaitu suatu zat 'anti-ketuk' yang dicampurkan ke dalam bensin. TEL dibuat dari reaksi paduan logam natrium dan timbal dengan etil klorida. Menurut persamaan reaksi :



Namun kini penggunaan TEL semakin berkurang, karena TEL menimbulkan polusi udara. Dengan demikian konsumsi natrium untuk keperluan ini semakin berkurang pula. Fungsi TEL dalam bensin telah diatasi dengan penemuan *catalytic converters* (pengubah katalitik).

- c) Natrium cair digunakan untuk cairan pendingin pada reaktor nuklir dan mesin pesawat terbang. Penggunaan natrium cair untuk hal tersebut dimungkinkan, karena sifat konduktivitas panas natrium yang tinggi namun titik lelehnya rendah, sehingga kombinasi kedua sifat ini membuatnya mampu mentransferkan panas pada reactor nuklir.
- d) Natrium dipergunakan pula untuk pengisi lampu tabung yang digunakan untuk penerangan jalan raya. Lampu natrium memberikan cahaya berwarna kuning.

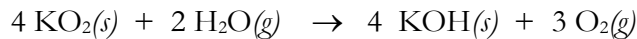
Ekstraksi logam kalium dalam sel elektrolisis berbahaya karena logam kalium sangat reaktif. Oleh karena itu proses ekstraksi dilakukan dengan cara mereaksikan lelehan kalium klorida oleh logam natrium pada suhu 850 °C . Reaksinya berupa reaksi kesetimbangan sebagai berikut :



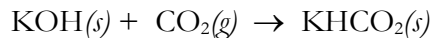
Pada suhu 850 °C sebenarnya kesetimbangan bergeser ke arah pereaksi (kiri). Agar kesetimbangan dapat bergeser ke arah produk (kanan), maka gas kalium berwarna hijau (titik didih K = 766 °C) yang telah terbentuk harus segera dipisahkan dengan cara memompa gas kalium berwarna hijau keluar dari sistim dan kemudian dipadatkan (didinginkan).

Kalium diproduksi dalam jumlah terbatas untuk membuat kalium superoksida yang digunakan dalam topeng gas (*masker*). Kalium superoksida

akan bereaksi dengan uap air yang keluar dari nafas dan membebaskan oksigen



Kalium hidroksida yang terbentuk akan mengikat gas karbon dioksida yang keluar dari pernafasan :



Sesium dan rubidium digunakan untuk sel fotolistrik.

3. Senyawa-Senyawa Alkali

Senyawa-senyawa alkali menjadi bahan baku bagi banyak industri dan pereaksi di laboratorium. Senyawa-senyawa logam alkali meliputi ; senyawa oksida, hidroksida dan garam-garam alkali.

a. Oksida Alkali

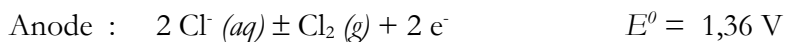
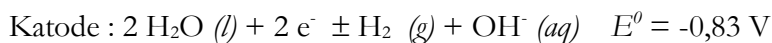
Logam alkali bereaksi dengan gas oksigen membentuk oksida (O^{2-}), peroksida (O_2^{2-}) dan superoksida (O_2^-) (Lihat bab oksigen ; kimia organik I). Kecuali litium yang hanya dapat membentuk oksida. Semua oksida alkali bereaksi hebat dengan air membentuk larutan alkali hidroksida.

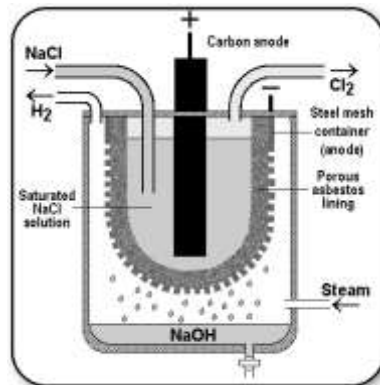
b. Hidroksida Alkali

Senyawa alkali hidroksida merupakan zat padat berwarna putih, tembus cahaya dan mudah menyerap uap air di udara hingga terlarut. Namun tidaklah demikian dengan sifat hidroksida dari litium yaitu litium hidroksida oktahidrat ($\text{LiOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Semua alkali hidroksida berbahaya bila kontak secara langsung, karena akan bereaksi protein kulit sehingga kulit terasa panas dan melepuh. Oleh karena sifat itulah natrium hidroksida NaOH disebut juga soda api atau soda kaustik.

NaOH dibuat dari elektrolisis larutan NaCl jenuh. Ada tiga metode untuk pembuatan NaOH, yaitu dengan : 1) sel diafragma asbes (*Nelson diaphragm*) ; 2). sel membran penukar ion (*membrane cell*) dan 3)sel katode raksa (*Castner-Kellner cell*);. Masing-masing metode itu mempunyai kelebihan dan kelemahan.

Dalam sel diafragma dan sel membran terjadi reaksi elektrolisis yang sama, yaitu sebagai berikut :



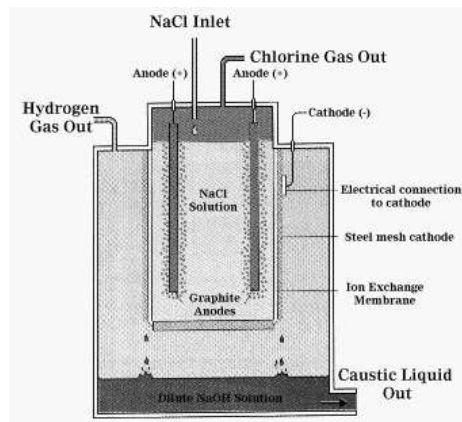


Gambar 5. 1 Sel Diafragma asbes

Pada katode tidak terjadi reduksi ion natrium karena mempunyai harga PRS (E^0) yang jauh lebih negatif (-2,17 V).

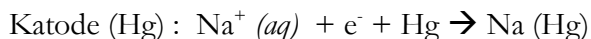
Dalam sel diafragma asbes (gambar 5.1) ion-ion natrium dan klorida menembus diafragma asbes yang basah. Namun molekul-molekul gas hidrogen dan gas klor tidak dapat menembusnya. Adanya tekanan pada ruangan di bagian anode mencegah aliran balik ion OH^- dari ruang di katode. Larutan NaOH hasil elektrolisis terkontaminasi oleh NaCl yang tidak ikut terelektrolisis. Pada saat dipekatkan akan mengendap, sehingga dapat dipisahkan dengan cara penyaringan.

Dalam sel membran penukar ion (gambar 5.2), hanya ion-ion natrium saja yang dapat melewati membran, sedangkan ion-ion klorida, hidroksida dan molekul-molekul gas hidrogen dan gas klor tidak dapat. Hal ini mengakibatkan larutan NaOH hasil elektrolisis tidak terkontaminasi oleh ion klorida (NaCl). Tentu saja NaOH yang dihasilkan dengan metode ini lebih pekat daripada dengan metode diafragma.



Gambar 5. 2 Sel membran penukar ion

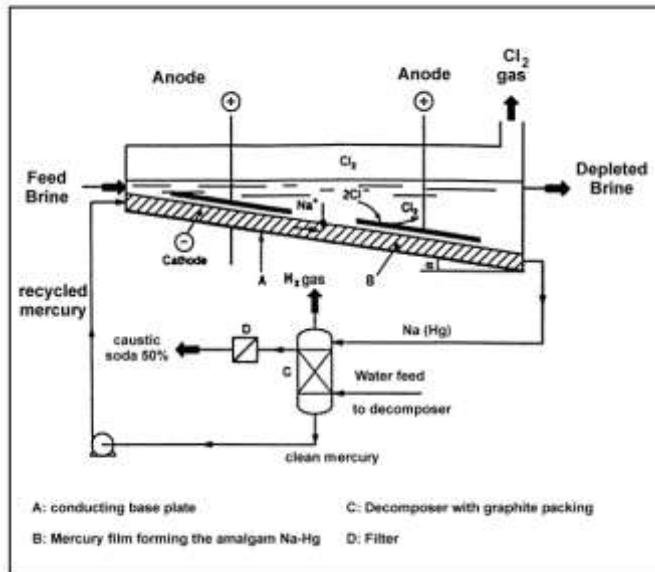
Pada sel katode raksa (gambar 5.3), anode yang dipakai adalah titanium. Reaksi yang terjadi pada elektrolisis larutan NaCl jenuh adalah :
 Anode (Ti) : $2 \text{Cl}^- (aq) \rightarrow \text{Cl}_2 (g) + 2 e^-$



Pada elektrolisis, di anode terjadi oksidasi ion klorida menjadi gas klor. Di katode, ion natrium direduksi menjadi logam natrium. Logam Na kemudian larut menjadi amalgama Na(Hg). Terjadinya reduksi ion Na^+ , karena permukaan logam Hg bersifat menghambat terjadinya reaksi pembentukan gas hidrogen. Hal ini mengakibatkan terjadinya kenaikan potensial elektrode standar di atas harga normal (*over voltage*). Dengan demikian reduksi ion hidrogen menjadi gas hidrogen yang diharapkan ternyata memerlukan potensial yang lebih tinggi daripada potensial reduksi ion natrium.

Amalgam natrium-raksa hasil dialirkan ke dalam suatu wadah, kemudian direaksikan dengan air pada permukaan grafit untuk memperoleh natrium hidroksida yang bebas dari NaCl, menurut persamaan reaksi:





Gambar 5. 3 Sel katode raksa

Reaksi tersebut berlangsung moderat dengan adanya medium raksa. Pada lapisan atas terdapat larutan natrium hidroksida sedangkan cairan raksa di lapisan bawahnya. Larutan NaOH kemudian dipisahkan, dipekatkan dan dipadatkan. NaOH yang diperoleh dengan metode ini kemurniannya sangat tinggi. Raksa cair dapat digunakan lagi dengan mempompa kembali ke ruang katode.

Natrium hidroksida banyak manfaatnya, antara lain untuk pereaksi berbagai sintesis senyawa organik dan senyawa anorganik, untuk membuat sabun keras, deterjen, industri pulp/kertas, rayon, pengolahan aluminium dan pemurnian minyak bumi.

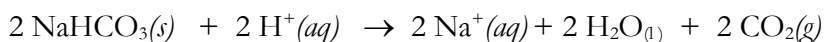
4. Garam-Garam Alkali

Senyawa karbonat dari logam alkali dan amonium merupakan satu-satunya kelompok garam karbonat yang larut dalam air.

Beberapa senyawa natrium karbonat mempunyai nama yang berbeda di perdagangan ; natrium karbonat anhidrat Na_2CO_3 disebut *soda abu* ; natrium karbonat dekahidrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ disebut *soda hablur* ; natrium bikarbonat NaHCO_3 disebut *soda kue*.

Natrium karbonat anhidrat digunakan dalam industri pembuatan gelas/kaca, natrium karbonat dekahidrat digunakan untuk melunakkan air sadah dan sebagai bahan penunjang dalam deterjen. Natrium bikarbonat bersama-sama dengan asam sitrat (sitrun) digunakan untuk membuat

minuman bergelembung (soda) dan untuk mengembangkan adonan kue. Natrium bikarbonat juga digunakan bersama-sama dengan suatu asam untuk membuat gas karbon dioksida dalam alat pemadam kebakaran. Bila picu alat itu ditarik serbuk natrium bikarbonat bercampur dengan asam dan menyemburkan gas karbon dioksida yang dapat memadamkan api.



Kegunaan beberapa senyawa alkali

- Li_2CO_3 : Pada pengolahan aluminium (dicampurkan ke dalam elektrolit cair)
- LiH : Reduktor pada reaksi-reaksi organik
- NaCl : Sumber natrium dan senyawa-senyawa natrium, sumber klor, bumbu masak dan pengawet makanan, mencairkan salju, untuk regenerasi alat pelunak air (*water softener*), industri sabun, cairan sel/jaringan ; bila kekurangan NaCl akan kehilangan kesadaran (lemas)
- NaOH: Industri kertas/pulp, industri rayon viskosa, pemisahan aluminium dari bauksit, industri sabun, pemurnian minyak bumi
- Na_2CO_3 : Industri gelas/kaca, industri sabun dan deterjen, pelunak air (menghilangkan kesadahan)
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: pembuatan kaca, pengolahan kayu menjadi pulp (bubur serat), bahan penyimpan energi matahari
- Na_2O_2 : Pemutih tekstil
- NaNH_2 : Pembuat zat warna untuk bahan *denim (jeans)*
- KCl : Untuk pupuk, sumber senyawa kalium lainnya
- KOH : Pembuatan sabun lunak, pembuatan senyawa kalium lainnya
- K_2CO_3 : Industri gelas
- KNO_3 : Untuk pupuk, mesiu dan kembang api

B. LOGAM DAN SENYAWA ALKALI TANAH

Unsur-unsur alkali tanah terletak pada golongan IIA (atau golongan 2), karena mempunyai 2 elektron valensi, yaitu meliputi berilium (Be), kalsium (Ca), stronsium (Sr), barium (Ba) dan radium (Ra). Semua alkali tanah bersifat logam, kecuali berilium bersifat non logam dan radium bersifat radioaktif. Semua alkali tanah berwujud padat pada suhu kamar, penghantar panas dan listrik yang baik. Umumnya berwarna putih perak, kecuali berilium berwarna abu-abu dan paling keras. Kekerasannya kira-kira sama seperti besi.

Tabel 5. 3 Data beberapa Sifat Logam Alkali Tanah

Unsur	Energi ionisasi (kJ/mol ⁻¹)		Jari-jari (pm)		Densitas (g/cm ³)	Titik Leleh (°C)	Titik Didih (°C)	PRS (Volt)
	I	II	atom	Ion				
Be	899	1757	111	-	1,85	1283	2770	-1,85
Mg	737	1450	160	86	1,74	649	1107	-2,37
Ca	590	1145	197	114	2,58	839	1487	-2,76
Sr	549	1059	215	132	3,65	768	1384	-2,89
Ba	503	960	217	149	5,5	727	1850	-2,90

Titik didih dan titik leleh alkali tanah cenderung menunjukkan ketidakteraturan, karena bentuk dan susunan kristal masing-masing logam berbeda-beda. Susunan kristal logam Be dan Mg adalah heksagonal (hcp), Ca dan Sr adalah kubik pusat muka (fcc), sedangkan Ba adalah kubik pusat badan (bcc).

Sesuai dengan nama golongannya, alkali tanah mempunyai 2 elektron valensi. Oleh karena itu untuk mencapai kestabilan harus melepaskan 2 elektron valensinya menjadi ion L^{2+} . Adanya dua elektron valensi itu mengakibatkan gaya atraksi elektron valensi dalam kisi logam lebih kuat dibandingkan dengan logam alkali, sehingga titik leleh dan kekerasannya pun lebih besar.

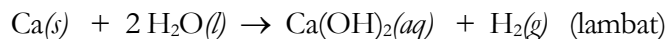
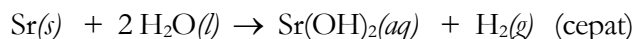
Namun unsur-unsur alkali tanah tidak sereaktif alkali, karena energi ionisasinya lebih besar. Tentu saja hal ini terjadi, karena untuk melepas dua elektron valensi dibutuhkan energi yang lebih besar daripada hanya melepas 1 elektron valensi.

Kecenderungan sifat kimia alkali tanah dalam segolongan dilihat dari ukuran atomnya. Sesuai dengan makin besarnya jari-jari atom ke arah bawah, energi ionisasinya pun makin ke bawah semakin berkurang.

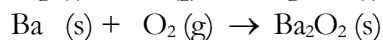
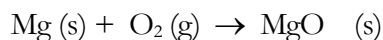
Kecenderungan kereaktifan logam alkali tanah ditunjukkan oleh semakin negatifnya harga potensial reduksi standar (PRS) ke arah bawah dalam segolongan (lihat tabel 5.3). Oleh karena itu reaktivitas logam alkali terhadap air dan oksigen berbeda-beda. Umumnya reaksi-reaksi makin ke bawah, berlangsung semakin bertambah cepat dan hebat.

Stronsium dan barium bereaksi cepat dengan air, sedangkan kalsium bereaksi lambat. Magnesium tidak dapat bereaksi dengan air dingin, tapi dengan air panas dapat bereaksi lambat, namun dalam uap air panas akan berlangsung

lebih cepat. Berilium sama sekali tidak bereaksi dengan air. Reaksinya sebagai berikut :



Berilium sukar bereaksi dengan oksigen. Unsur-unsur alkali tanah lain membentuk senyawa oksida dengan cepat. Namun barium terbakar dalam oksigen membentuk senyawa peroksida.



Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa : *dalam satu golongan unsur-unsur alkali tanah semakin ke bawah semakin reaktif.*

Urutan kereaktifan : $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Be}$

Sebagaimana halnya logam alkali, logam alkali tanah tidak terdapat dalam keadaan bebas di alam. Semua unsur alkali tanah terdapat sebagai kation L^{2+} . Senyawanya bersifat stabil, berupa padatan ionik tak berwarna. Dapat juga berwarna, jika berpasangan dengan anion yang berwarna. Sebagian sifat kovalen dapat dijumpai pada beberapa senyawa magnesium. Namun untuk senyawa berilium semuanya berikatan kovalen. Berikut ini keterdapatannya logam-logam alkali tanah di alam ;

Berilium termasuk unsur yang jarang. Di alam, berilium terdapat sebagai mineral *beryl* ; $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ atau sering juga ditulis dengan rumus $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3 \text{BeSiO}_3$. yang mempunyai berbagai warna tergantung jumlah pengotornya. Bila batuan yang mengandung mineral beryl digosok akan menghasilkan dua jenis batu mulia yang indah yaitu *emerald* (hijau tua) dan *aquamarine* (berwarna biru-hijau muda). Warna hijau itu disebabkan adanya sekitar 2 % ion Cr (III) dalam kristalnya. Namun batu-batu permata itu tidak digunakan sebagai sumber untuk memproduksi beryl. Produksi beryl diambil dari bijih beryl yang tak berwarna atau berwarna coklat. Bijih beryl ini merupakan beryl yang kristal-kristalnya tak sempurna.

Logam magnesium dan kalsium melimpah ruah di dalam batuan sebagai senyawa aluminosilikat. Karena pengaruh cuaca, batuan membebaskan ion Mg^{2+} dan Ca^{2+} yang larut dalam air dan akhirnya terkumpul di dalam air laut, sehingga kadar kedua ion ini cukup besar di dalam air laut. Berbagai jenis kerang/siput menggunakan ion Ca^{2+} untuk membangun cangkangnya dalam

bentuk senyawa CaCO_3 . Sisa-sisa hewan tersebut membentuk lapisan endapan *batu gamping*; CaCO_3 , *gips*; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *fosforit*; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Sebagian ion Mg^{2+} yang lain bereaksi dengan endapan CaCO_3 itu membentuk *dolomit*: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ mineral lainnya adalah *karnalit*; $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *magnesit*; MgCO_3 . Kalsium juga terdapat sebagai senyawa organokalsium dalam tulang, gigi, kulit telur, dan sebagainya.

Barium di alam terdapat sebagai mineral *barit*; BaSO_4 dan *Witherit*, BaCO_3 . Radium yang bersifat radioaktif berada bersama-sama dengan uranium dalam *pitchblende* (bijih uranium) dalam jumlah yang sangat sedikit, yaitu kira-kira 10^{-12} bagian.

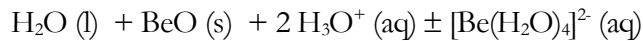
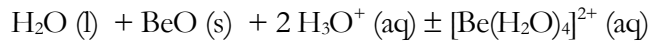
1. Berilium

Dilihat dari sifat fisiknya berilium menunjukkan karakter logam, yaitu berupa logam keras dan penghantar panas/listrik yang baik. Berilium juga tahan korosi, kuat dan non magnetik. Namun dilihat dari sifat kimianya, berilium sangat berbeda dari logam alkali tanah lainnya, karena sifat ikatan kovalen mendominasi senyawaan berilium, sehingga berilium berperilaku sebagai non logam. Mengapa demikian?

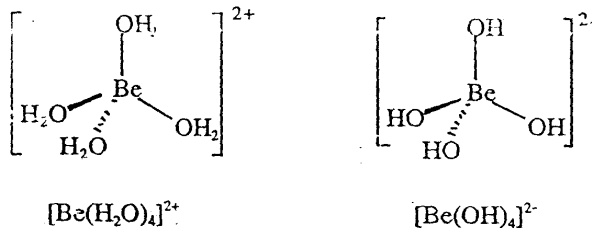
Ukuran kation berilium sangat kecil dalam golongannya, namun densitas muatannya sangat besar (1100 C. mm^{-3}). Karakteristik seperti ini membuatnya mampu mempolarisasi anion apapun di sekitarnya, sehingga mengakibatkan terjadinya 'over-lapping' rapatan elektron yang memberikan sifat ikatan kovalen. Selain itu, Harga energi ionisasi pertama dan kedua berilium lebih besar daripada unsur alkali tanah lainnya. Hal ini karena elektron-elektron $2s^2$ hanya diperisakan oleh elektron $1s^2$. Namun elektron $2s^2$ ini mudah dipromosikan ke orbital $2p$ untuk membentuk orbital hibrida sp . Karenanya berilium membentuk senyawa kovalen sederhana dengan bentuk molekul linier, contohnya BeCl_2 , BeF_2 dan BeH_2 . Dengan demikian dalam larutan tidak ditemui ion bebas Be^{2+} .

Berilium membentuk spesi ionik melalui ikatan koordinasi, contohnya ion tetraakuaberilium(II): $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Dalam spesi ini keempat atom oksigen dan molekul air terikat secara kovalen dengan ion pusat berilium. Umumnya bilangan koordinasi untuk berilium adalah empat, karena orbital yang tersedia pada orbital $2s$ dan $2p$, Hibridisasi yang dibentuk adalah hibridisasi sp^3 dengan bentuk tetrahedron. Contoh lain adalah ion $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ dan $[\text{BeBr}_4]^{2-}$.

Berilium oksida juga bersifat kovalen tidak seperti oksida logam alkali yang lain. Berilium oksida bereaksi dengan asam menghasilkan kation tetrakuaberilium(II), dan dengan basa menghasilkan anion oksida, yaitu tetrahidroksoberilat (II). Keduanya mempunyai struktur tetrahedral



Terlihat dari persamaan reaksi di atas berilium oksida bersifat amfoter.



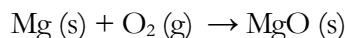
Senyawa berilium terasa manis, namun sangat beracun. Menghirup debu senyawa berilium mengakibatkan penyakit '*beriliosis*'. Sifat racun berilium ini disebabkan oleh kemampuan Be^{2+} berkompetisi dengan Mg^{2+} pada enzim tertentu.

Beryl diperoleh dari bijihnya, yaitu bijih beryl. Bijih beryl diubah menjadi oksidanya, yaitu BeO . Kemudian oksida ini diubah menjadi kloridanya atau fluoridanya. Berilium fluorida BeF_2 itu kemudian direduksi oleh magnesium pada suhu 1000°C . Persamaan reaksinya sebagai berikut : $\text{BeF}_2 (\text{s}) + \text{Mg} (\text{l}) \rightarrow \text{Be} (\text{s}) + \text{MgF}_2 (\text{s})$

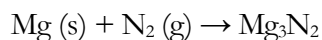
Berilium juga dapat diperoleh dengan mengelektrolisis campuran lelehan BeCl_2 dan NaCl pada suhu 350°C . Campuran tembaga dengan sedikit berilium menghasilkan logam sekeras baja, antara lain digunakan untuk membuat pegas dan sambungan peralatan listrik.

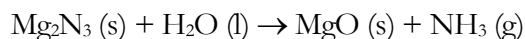
2. Magnesium

Logam magnesium berwarna putih mengkilap, namun karena mudah teroksidasi di udara secara perlahan (pada suhu kamar) membentuk lapisan MgO , logam magnesium tampak berwarna hitam. Lapisan magnesium oksida ini akan melindungi permukaan logam dari oksidasi perlahan selanjutnya. Bila logam magnesium dibakar akan memberikan warna nyala yang sangat terang. Persamaan reaksinya :

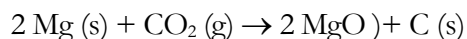


Pada saat pembakaran magnesium juga bereaksi dengan gas nitrogen di udara membentuk magnesium nitrida. Bila diperciki sedikit air, magnesium nitrida akan membentuk gas amoniak



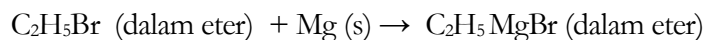


Bila magnesium dalam jumlah besar terbakar, sukar sekali dipadamkan dengan bahan pemadam kebakaran yang mengandung karbondioksida. Hal ini karena magnesium mudah bereaksi dengan karbondioksida pada suhu tinggi, menurut persamaan reaksi :

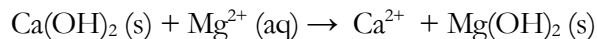


Untuk memadamkan kebakaran seperti itu diperlukan bahan pemadam kebakaran yang mengandung grafit dan natrium klorida. Grafit dengan logam Mg akan terbakar menghasilkan lapisan karbida yang membungkus permukaan logam yang terbakar, sehingga efektif menahan pembakaran lebih lanjut. Adapun natrium klorida akan meleleh membentuk lapisan inert yang membungkus permukaan logam agar tidak kontak kembali dengan oksigen di udara.

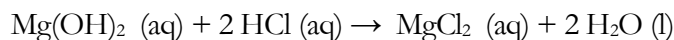
Magnesium dapat membentuk senyawa kovalen dengan senyawa organik berukuran relatif besar. Kemampuan ini berkaitan dengan relatif tingginya densitas muatan untuk ion Mg^{2+} (120 C. mm^{-3}) dibandingkan dengan ion Ca^{2+} (52 C. mm^{-3}). Contohnya ; logam magnesium bereaksi dengan alkil halida, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (bromoetana) dalam pelarut eter $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. Atom magnesium masuk di antara atom-atom karbon dan halogen membentuk ikatan kovalen dengan keduanya. Senyawa yang dihasilkan dikenal sebagai pereaksi Grignard. Persamaan reaksinya:



Untuk produksi magnesium digunakan air laut, karena setiap 1 km^3 air laut mengandung kira-kira satu juta ton ion magnesium. Proses ekstraksi dilakukan dengan mereaksikan suspensi serbuk halus kalsium hidroksida $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dengan air laut yang mengandung ion Mg^{2+} sehingga terbentuk $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Magnesium hidroksida akan mengendap karena kelarutannya lebih rendah daripada kelarutan kalsium hidroksida.

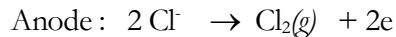
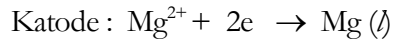


Magnesium hidroksida disaring kemudian direaksikan dengan asam klorida untuk memperoleh larutan magnesium klorida

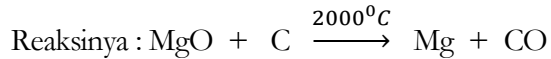


Larutannya diuapkan hingga kering, kemudian dielektrolisis pada suhu $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Persamaan reaksinya sebagai berikut :





Cara lain untuk memperoleh logam Mg adalah dengan mereduksi MgO oleh karbon pada suhu tinggi (2000°C) .

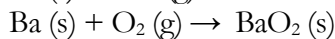
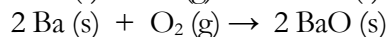
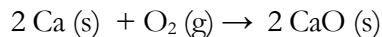


Magnesium digunakan untuk :

- Membuat paduan logam (*alloy*), antara lain magnalium (paduan 70 % Mg dan 30 % Al). Magnalium sangat kuat , ringan dan tahan korosi sehingga digunakan untuk membuat komponen pesawat terbang , peluru kendali, bak truk dan peralatan lain yang memerlukan persyaratan ringan, kuat dan tahan korosi.
- Lampu blitz dan kembang api, karena sifatnya bila terbakar dalam oksigen disertai pemancaran sinar yang sangat terang.
- Sebagai pereduksi pada pengolahan logam-logam lain.

3. Kalsium dan Barium

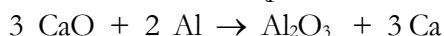
Logam kalsium dan barium berwarna keabu-abuan. Keduanya bereaksi lambat dengan oksigen di udara, namun terbakar hebat bila dipanaskan. Pembakaran kalsium hanya menghasilkan kalsium oksida CaO, tetapi pembakaran barium dapat menghasilkan barium peroksida (BaO₂) pada kondisi oksigen berlebih. Persamaan reaksinya ;



Pembentukan barium dioksida ini akibat sifat densitas muatan ion barium (23 C.mm⁻³) yang rendah dan hampir sam dengan densitas muatan ion natrium (24 C. mm⁻³), sehingga mampu menstabilkan ion-ion yang mudah terpolarisasi.

Kalsium dan barium mempunyai sifat dapat menyerap sinar X. Oleh karena itu foto sinar X dari kerangka tulang dapat dimungkinkan karena kandungan kalsium dalam tulang yang bersangkutan. Namun unsur-unsur yang terkandung dalam jaringan lunak tidak dapat menyerap sinar X. Untuk memperoleh visualisasi dari gangguan lambung dan usus besar, dilakukan dengan menelan senyawa sukar larut BaSO₄ yang berupa suspensi dalam air 2,4 x 10⁻³ g L⁻¹. Keadaan organ-organ dalam perut dapat dideteksi sinar X dan senyawa BaSO₄ akan keluar bersama-sama kotoran.

Kalsium selain diperoleh dari elektrolisis lelehan kloridanya, dapat juga melalui reaksi aluminotermik (proses Goldschmidt) :



Paduan logam kalsium dengan timah hitam (Pb) digunakan sebagai elektroda pada aki (accumulator).

Stronsium dan barium juga diperoleh melalui reaksi aluminotermik.

4. Senyawa-Senyawa Alkali Tanah

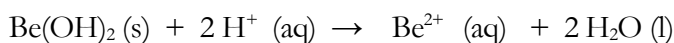
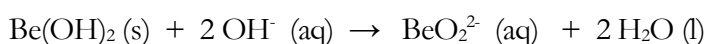
Hidroksida alkali tanah secara umum dapat dituliskan dengan struktur berikut ini :



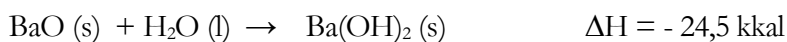
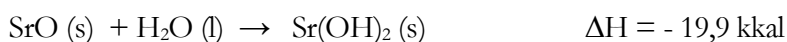
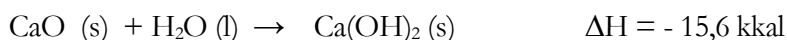
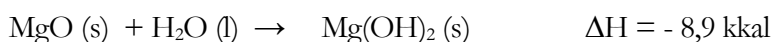
Jika energi ionisasi logam L besar maka atraksi atom L terhadap pasangan elektron yang dipakai berikatan dengan O kuat. Dengan demikian pemutusan ikatan akan terjadi pada O – H . Ini berarti hidroksida akan bersifat asam karena melepaskan ion H^+ .

Jika energi ionisasi L rendah, maka atraksi atom L terhadap pasangan elektron tidak begitu kuat, akibatnya pemutusan ikatan cenderung terjadi pada ikatan L – O . Ini berarti hidroksida bersifat basa karena melepaskan ion OH^- .

Oleh karena energi ionisasi logam alkali tanah makin ke bawah makin rendah, maka basa terkuat adalah $\text{Ba}(\text{OH})_2$, sedangkan sifat asam terkuat (basa terlemah) adalah $\text{Be}(\text{OH})_2$. Berilium hidroksida dapat bersifat asam dan basa tergantung lingkungannya. Hidroksida ini dinamakan hidroksida amfoter. Dalam bentuk asam lebih umum ditulis H_2BeO_2 . Reaksi berikut menunjukkan sifat amfoter hidroksida dari berilium :



Hidroksida logam alkali diperoleh dari reaksi antara oksidanya dengan air. Reaksi ini disebut reaksi pengapuran dan bersifat eksoterm.



Semakin ke bawah reaksi pembentukan basa tersebut semakin eksoterm.

Garam logam alkali tanah hampir semuanya terhidrat. Jumlah maksimum hidrat dalam kristal-kristal garam dapat dilihat pada tabel 5.4 berikut ini :

Tabel 5. 4 Jumlah maksimum air kristal (n) dalam hidrat $MX_2 \cdot nH_2O$

Rumus umum	Jumlah maksimum air kristal (n)			
	Mg	Ca	Sr	Ba
$MCl_2 \cdot nH_2O$	12	6	6	2
$M(NO)_2 \cdot nH_2O$	9	4	4	0
$MSO_4 \cdot nH_2O$	12	2	0	0

Dari tabel 5.4 dilihat terdapat hubungan antara besarnya rapatan muatan ion logam dengan banyaknya molekul air hidrat.

Berbeda dari garam-garam golongan alkali yang mudah larut dalam air, berbagai garam logam alkali tanah tidak larut dalam air. Umumnya garam alkali tanah yang larut dalam air adalah garam dari anion dengan biloks -1 seperti nitrat dan klorida. Namun anion dengan biloks -2 sukar larut, misalnya karbonat dan posfat. Beberapa anion lain menunjukkan kecenderungan yang menonjol, misalnya garam sulfat dan kromat alkali tanah dari atas ke bawah dalam segolongan menunjukkan kecenderungan dari mudah larut menjadi semakin sukar larut ; namun sebaliknya hidroksida kelarutannya semakin besar ke arah bawah. Kecenderungan kelarutan fluoride dan oksalat logam alkali tanah tidak teratur. Bukti eksperimen dari fakta di atas diungkapkan melalui harga K_{sp} masing-masing.

Tabel 5. 5 Data K_{sp} Senyawa alkali tanah

L^{2+}	OH^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	F^-
Be^{2+}	2×10^{-18}	(besar)	(besar)	(besar)	(kecil)	-
Mg^{2+}	$1,8 \times 10^{-11}$	(besar)	1×10^{-15}	(besar)	$8,6 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-8}$
Ca^{2+}	$5,5 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-9}$	$7,1 \times 10^{-4}$	2×10^{-9}	$1,7 \times 10^{-10}$
Sr^{2+}	$3,2 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$3,6 \times 10^{-5}$	2×10^{-7}	$7,9 \times 10^{-5}$
Ba^{2+}	5×10^{-3}	$1,1 \times 10^{-10}$	$5,1 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-5}$

Kelarutan suatu senyawa alkali tanah (padat) dalam air tergantung pada besarnya energi kisi senyawa dan energi hidrasi ion-ion yang membentuk senyawa itu bila terhidrasi. Energi kisi adalah energi yang diserap dalam proses pemecahan kisi kristal menjadi ion-ion bebasnya. Energi hidrasi adalah energi yang dilepaskan bila suatu ion terhidrasi.

Makin besar ukuran kation sementara ukuran anionnya konstan, energi kisinya makin berkurang, karena makin mudah kation itu berpisah dengan anion dari kisi kristal yang dibentuknya. Makin besar ukuran kation, makin rendah energi hidrasinya, karena lebih lemahnya atraksi kation terhadap molekul-molekul air. Lemahnya atraksi itu disebabkan lebih rendahnya rasio muatan terhadap luas permukaan kation.

Untuk kation alkali tanah, energi hidrasi dalam segolongan semakin rendah. Ini berarti semakin besar ukuran kation (ke arah bawah sistem periodik). proses pelarutan semakin kurang eksoterm. Ditinjau dari energi hidrasi ini ada kecenderungan untuk menjadi sukar larut dengan bertambahnya ukuran kation. Namun, ditinjau dari energi kisi, semakin besar ukuran kation semakin kecil energi kisinya. Ini berarti proses pelarutan semakin kurang eksoterm. Dengan demikian ditinjau dari energi kisi, ada kecenderungan semakin besar kelarutan dengan bertambahnya ukuran kation.

Besarnya energi kisi dan energi hidrasi mempunyai pengaruh yang berlawanan terhadap kelarutan. Oleh karena itu, yang mana pengaruh lebih dominan tergantung pada jenis senyawa yang dilarutkan dalam air. Sebagaimana terlihat dalam tabel 5.5 untuk senyawa hidroksida logam alkali tanah kelarutan bertambah dari atas ke bawah (Harga K_{sp} semakin besar ke arah bawah dalam satu golongan). Untuk senyawa hidroksida ini, tampak bahwa kelarutan paralel dengan berkurangnya energi kisi. Sebaliknya bila anionnya berupa sulfat, karbonat, dan kromat kelarutannya semakin berkurang dari atas ke bawah (Harga K_{sp} semakin kecil). Ini paralel dengan semakin rendahnya energi hidrasi.

Tampak bahwa energi kisi menentukan kelarutan bagi senyawa ion yang ukuran kation dan anionnya tidak berbeda jauh, seperti halnya hidroksida alkali tanah. Energi hidrasi menentukan kelarutan senyawa ion yang ukuran anionnya jauh lebih besar daripada ukuran kation, contohnya pada sulfat, karbonat dan kromat alkali tanah.

Pada fluorida dan oksalat alkali tanah, tampak kedua faktor di atas, yaitu energi kisi dan energi hidrasi mempunyai pengaruh yang seimbang terhadap kelarutan. Akibatnya tidak ada keteraturan dalam kelarutannya.

5. Penggunaan Senyawa Alkali Tanah

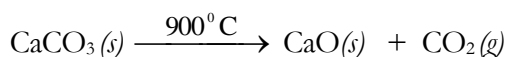
Beberapa senyawa magnesium yang penting adalah :

- a) Magnesium oksida, MgO : untuk pembuatan kertas, semen dan bata keras untuk tanur
- b) Susu magnesia Mg(OH)₂ : untuk obat penyakit lambung (sebagai *antacid* atau *laxative*)
- c) Garam Epsom (*garam Inggris*) MgSO₄·7H₂O : untuk obat urus-urus, penyamakan kulit, pupuk dan bahan anti api.

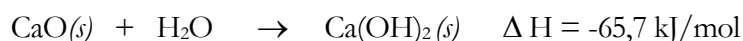
Senyawa alkali tanah yang paling banyak digunakan adalah senyawa kalsium, terutama kalsium karbonat (CaCO₃). Batu gamping (batu kapur) adalah bentuk CaCO₃ alami yang bercampur dengan bahan pengotor lain. Penggunaan utama batu gamping adalah untuk membuat batu bangunan (sekitar 70 %), bahan baku pembuatan semen (15 %) dan salah satu bahan pembuatan kaca.

Untuk mendapatkan kalsium karbonat murni dari batu gamping diperlukan 3 tahap proses, yaitu :

- a) *Kalsinasi*, yaitu penguraian CaCO₃ pada suhu tinggi (900^o)



- b) *Slaking*, yaitu reaksi antara CaO (*kapur tohor*) dengan air menghasilkan Ca(OH)₂ (*kapur mati*) disertai pengeluaran panas yang sangat banyak, sehingga mampu membakar kertas.



- c) *Karbonasi*, yaitu terbentuknya kalsium karbonat yang murni berupa endapan padat : Ca(OH)₂(aq) + CO₂(g) → CaCO₃(s) + H₂O(l)

Penggunaan utama CaCO₃ murni adalah untuk memberikan kecerahan, kelembutan, warna putih dan meningkatkan kualitas penyerapan tinta yang baik pada kertas.

Kapur mati Ca(OH)₂ digunakan dalam proses pemurnian gula, penyamakan kulit dan pelunakan air sadah. Campuran kapur mati, pasir dan air digunakan pada pembuatan adukan tembok (semen). Campuran ini mengeras, karena Ca(OH)₂ mengikat CO₂ dari udara dan kembali membentuk batu gamping (CaCO₃) kembali.

Dewasa ini, umumnya untuk adukan bahan bangunan lebih disukai digunakan semen portland. Semen portland merupakan campuran batu gamping, batu lempung, dan gipsum (CaSO₄·2H₂O) yang dipanaskan bersama-sama. Batu lempung merupakan batuan yang komposisinya terdiri dari SiO₂ (70 %), Al₂O₃ (10 %) dan Fe₂O₃ (10 %) serta bahan-bahan mineral lain.

Selain sebagai bahan campuran semen, gipsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dapat diubah dengan memanaskan sampai 100°C menjadi hemihidrat yang disebut *plester paris* ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).



Bila dicampur dengan air, plester paris kembali menjadi gips. Campuran plester paris dengan air berguna untuk pembuatan cetakan yang memerlukan detail yang tajam, seperti permata, gigi palsu, dan topeng. Selain itu digunakan untuk pembuatan patung, pembalut tulang yang patah dan plafon/dekorasi ruangan.

Sifat gipsum yang tidak mudah terbakar, namun membentuk hemihidrat dimanfaatkan untuk membuat dinding tembok/penyekat ruangan tahan api.

6. Kesadahan Air

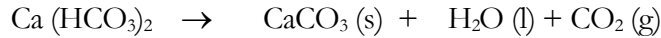
Kesadahan dalam air terutama disebabkan oleh ion-ion Ca^{2+} dan ion Mg^{2+} , juga oleh Mn^{2+} dan Fe^{2+} . Air sadah yang banyak mengandung ion-ion Ca^{2+} dan ion Mg^{2+} , biasanya terdapat pada air tanah di daerah yang bersifat kapur. Air sadah seperti ini mengakibatkan :

- Sabun sukar berbusa, sehingga konsumsi sabun lebih tinggi untuk keperluan mandi ataupun mencuci,
- Tidak enak diminum (ditelan terasa “kasar” pada tenggorokan),
- Terbentuknya kerak pada katel (panci) pada waktu air tersebut dimasak, akibatnya peralatan menjadi lebih tebal dan penggunaan energi untuk pemanasan air menjadi lebih banyak.
- Pada industri yang menggunakan pipa-pipa untuk menyalurkan air, air sadah dapat menimbulkan penyumbatan pada saluran pipa.
- Air sadah yang mengandung ion kalsium (ca) jika dikonsumsi bersama asam oksalat yang banyak terdapat pada sayur bayam atau buah nenas akan dapat membentuk senyawa kompleks ca-oksalat yang mengendap pada saluran kencing atau sering disebut dengan batu ginjal.

Kesadahan pada air yang disebabkan oleh ion-ion Ca^{2+} dan ion Mg^{2+} dapat dibedakan menjadi dua, yaitu : *kesadahan sementara* dan *kesadahan tetap*. Air yang tidak sadah dinamakan air lunak. Proses penghilangan kesadahan disebut juga pelunakan air.

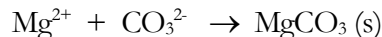
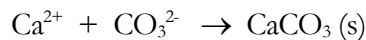
Pada *kesadahan sementara*, ion-ion tersebut dalam bentuk garam-garam asam seperti $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ dan $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Kesadahan sementara ini dapat

dihilangkan dengan jalan pemanasan di mana akibat pemanasan garam-garam asam tersebut berubah menjadi garam normalnya, yaitu CaCO_3 dan MgCO_3 yang sukar larut (mengendap), reaksinya sebagai berikut :

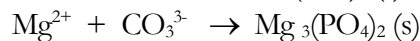
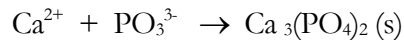


Oleh karena itu, tidaklah mengherankan, bila di bagian dasar peralatan yang dipergunakan untuk merebus air terdapat kerak atau endapan.

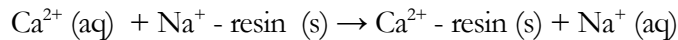
Kesadahan tetap, disebabkan ion-ion Ca^{2+} dan ion Mg^{2+} air berbentuk garam-garam CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 dan MgCl_2 . Kesadahan tetap ini hanya dapat dihilangkan dengan reaksi kimia, bahan penukar ion (zeolit) atau destilasi (penyulingan). Untuk menghilangkan kesadahan tetap pada air dengan reaksi kimia adalah dengan jalan menambahkan natrium karbonat Na_2CO_3 , reaksinya sebagai berikut :



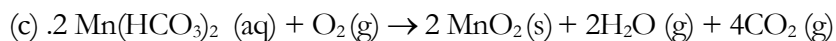
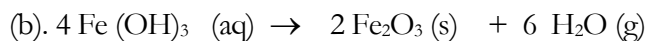
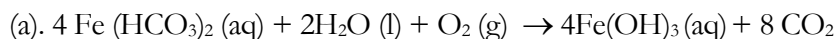
Atau ditambahkan natrium posfat Na_3PO_4 , reaksinya sebagai berikut :



Pelunakan air dapat juga dilakukan dengan proses pertukaran ion (ion exchange) dengan menggunakan resin kation



Air sadah yang mengandung ion-ion Mn^{2+} dan Fe^{2+} memberikan rasa anyir pada air, berbau dan bila dibiarkan lama tampak di permukaan air seperti ada lapisan minyak. Selain itu, pemakaian air untuk keperluan mencuci dapat menimbulkan noda-noda kuning kecoklatan pada peralatan dan pakaian yang dicuci, terutama yang berwarna putih. Mengapa demikian? Perhatikan persamaan reaksi berikut ini :



Penjelasan :

Pada reaksi (a) air yang mengandung fero-bikarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ digunakan untuk mencuci pakaian dan oksigen (O_2) di udara bereaksi dengan air dan fero-bikarbonat tersebut sehingga menjadi $\text{Fe}(\text{OH})_3$

(b) pada waktu pakaian dijemur $\text{Fe}(\text{OH})_3$ terurai menjadi air (menguap) dan Fe_2O_3 yang terlihat berwarna kuning kecoklat-coklatan pada pakaian. Sedangkan pada reaksi kimia (c) mangan dioksida (MnO_2) mengendap dengan warna coklat kehitam-hitaman.

Meskipun ion kalsium, ion magnesium, ion besi dan ion mangan diperlukan oleh tubuh kita. Air sadah yang banyak mengandung ion-ion tersebut tidak baik untuk dikonsumsi. Karena dalam jangka panjang akan menimbulkan kerusakan pada bagian dalam tubuh kita. Tubuh kita hanya memerlukan ion-ion tersebut dalam jumlah yang sangat sedikit sedikit sekali. Contohnya ; kalsium untuk pertumbuhan tulang dan gigi, mangan dan magnesium merupakan zat yang membantu kerja enzim, besi dibutuhkan untuk pembentukan sel darah merah.

Oleh karena itu batas kadar ion besi yang diizinkan terdapat di dalam air minum hanya sebesar 0,1 sampai 1 ppm (ppm = part per million, 1ppm = 1 mgr/1liter). Untuk ion mangan ; 0,005 – 0,5 ppm, ion kalsium : 75 – 200 ppm dan 1on magnesium : 30 – 150 ppm.

7. Pembentukan Stalaktit Dan Stalagmit

Stalaktit dan stalagmit terjadi pada gua (terowongan) di bawah bukit kapur. Kalsium karbonat dari batu kapur dengan air dan karbondioksida dari udara bereaksi membentuk kalsium bikarbonat yang larut dalam air. Reaksinya :



Selanjutnya kalsium bikarbonat yang larut merembes ke dalam tanah bersama-sama air dan membasahi langit-langit gua. Bila sudah banyak rembesan-rembesan itu berubah menjadi tetesan-tetesan. Akibat penguapan air yang mengandung kalsium bikarbonat, maka terjadi kejenuhan. Dalam keadaan kejenuhan itu secara bertahap terjadi reaksi yang menghasilkan kalsium karbonat kembali. Reaksinya :



Oleh karena perubahan berlangsung secara perlahan-lahan, maka kalsim karbonat yang dihasilkan berbentuk tiang-tiang yang runcing yang disebut stalaktit dan stalagmit.

C.LOGAM-LOGAM BLOK – P

Logam-logam pada blok p (golongan utama) meliputi logam golongan 13 (IIIA), beberapa unsur golongan 14 (IVA), yaitu timah (Sn) dan timbel (Pb) serta bismuth (golongan 15 atau VA).

Logam golongan 13 atau IIA, meliputi boron, aluminium, gallium, thalium dan indium. Adapun beberapa sifat unsur-unsur golongan 13 dapat dilihat pada tabel 5.6 .

Dalam golongan 13, unsur boron termasuk non logam dan diklasifikasikan sebagai unsur semilogam. Kecenderungan titik leleh tidak menunjukkan pola yang teratur, sedangkan titik didihnya cenderung menurun dengan naiknya nomor atom. Ketidakteraturan sifat ini disebabkan oleh perbedaan struktur fasa padatnya. Boron membentuk *kluster-kluster* 12 atom ; tiap kluster mempunyai bangun geometri *isosahedron*. Aluminium mempunyai struktur kemasan rapat kubus pusat muka (fcc). Gallium membentuk struktur unik yang tersusun oleh pasangan-pasangan atom. Indium dan thalium masing-masing mempunyai struktur berbeda.

Boron yang bersifat semilogam membentuk ikatan kovalen. Namun demikian logam-logam lain pada golongan ini dapat juga membentuk ikatan kovalen. Hal ini terjadi karena muatan ion yang tinggi (+3) dan jari-jari atom yang pendek menghasilkan densitas muatan yang sangat tinggi. Sifat ini membuatnya dapat mempolarisasi setiap anion yang mendekatinya untuk menghasilkan ikatan kovalen.

Tabel 5. 6 Kecenderungan sifat unsur-unsur golongan 13

	B	Al	Ga	In	Tl
Konfigurasi elektron	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ar] $4s^2 4p^1$	[Kr] $5s^2 5p^1$	[Xe] $6s^2 6p^1$
Densitas (g/cm ³)	2,35	2,73	5,9	7,3	11,5
Titik leleh (°C)	2180	660	30	157	303
Titik didih (°C)	3650	2467	2403	2080	1457
Jari-jari atom (pm)	(80-90)	143	122	163	170
E. ionisasi I	800,6	577,8	578,8	558,3	589,3
E. ionisasi III (kJ/mol)	3659,8	2744,8	2963	2705	2878
Elektro-negativitas	2,0	1,5	1,8	1,5	1,4
PRS (Volt)	-0,87	-1,66	-0,53	-0,343	-0,719

Umumnya golongan 13 membentuk senyawa dengan bilangan oksidasi +3, namun Ga, In dan Tl dapat membentuk dua macam bilangan oksidasi, yaitu +1 dan +3. Ga dan In lebih banyak dalam bentuk +3, sedangkan Tl dalam bentuk +1.

1. Aluminium

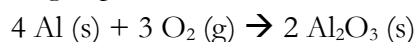
Nama aluminium diturunkan dari kata *alumen* (garam pahit), karena merujuk pada senyawa garam rangkap alum, yaitu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Logam aluminium mudah teroksidasi, karena harga potensial reduksi standar ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}$) adalah -1,66 V. Namun untungnya, reaksi antara aluminium dan oksigen di udara menghasilkan lapisan tipis oksida (ketebalan $10^{-4} - 10^{-6}$ nm) yang tidak berpori dan membungkus kuat permukaan logam aluminium, sehingga mencegah kontak selanjutnya permukaan logam dengan oksigen. Lapisan tak berpori itu terjadi karena besarnya jari-jari ion oksigen (123 pm) tidak jauh berbeda dari jari-jari atom Al (143 pm). Selain itu jari-jari ion Aluminium (68 nm) tepat mengisi rongga-rongga sehingga kemasan permukaan hampir tidak berubah.

Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa aluminium merupakan logam yang tahan terhadap korosi udara (kerusakan logam oleh udara). Hal ini berbeda dari oksida besi yang bersifat 'berpori', sehingga tidak mampu melindungi bagian dalam logam besi, sehingga korosi besi terus berlanjut.

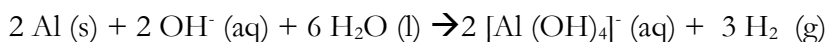
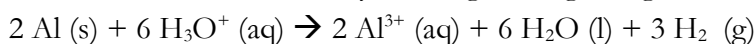
Logam aluminium berwarna putih, mengkilat, ringan (densitas = $2,73 \text{ g/cm}^3$) dan titik leleh yang tinggi (sekitar 660°C), Logam ini dalam keadaan murni agak lunak, namun menjadi kuat jika dibuat paduan dengan logam-logam yang lain. Paduan 70 % Mg dan 30 % Al disebut *magnalium*. Magnalium sangat kuat, ringan dan tahan korosi sehingga digunakan untuk membuat komponen pesawat terbang. Paduan 50 % Fe, 20 % Al, 20 % Ni dan 10 % Co disebut alnico. Alnico adalah magnet yang sangat kuat daya tariknya.

Atas dasar sifat aluminium yang tidak beracun, tahan korosi dan relatif murah, maka digunakan untuk peralatan dapur dan rumah tangga. Selain itu lembaran tipis aluminium (aluminium foil) digunakan sebagai pengemas bahan makanan.

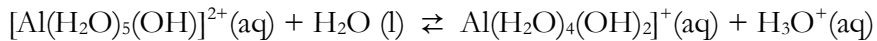
Serbuk Al terbakar dalam api menghasilkan debu awan aluminium oksida dengan persamaan reaksi :



Logam Al bersifat amfoter, bereaksi dengan asam kuat menghasilkan gas hidrogen, sedangkan dengan basa kuat membentuk aluminat. Persamaan reaksinya masing-masing sebagai berikut ;



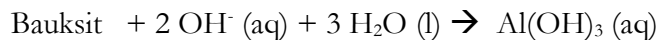
Dalam air, aluminium berada sebagai ion heksaakuaaluminium(III), tetapi mengalami hidrolisis secara bertahap hingga menjadi ion tetrakuahidroksoaluminium(III), reaksinya adalah :



Aluminium sangat berlimpah terdapat di alam sebagai senyawanya. Tidak terdapat bebas dalam keadaan unsur, karena sifatnya yang reaktif khususnya dengan oksigen. Mineral utama aluminium adalah bijih *bauksit* dengan rumus umum $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ dimana $0 < x < 1$. Rumus bauksit berbeda-beda tergantung iklim setempat, Di daerah subtropik, bauksit terdapat sebagai $\text{AlO}(\text{OH})_2$ atau $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (aluminium oksida monohidrat). Sedangkan di daerah tropik, terdapat sebagai $\text{Al}(\text{OH})_3$ atau $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (aluminium oksida trihidrat).

Komposisi bauksit perdagangan biasanya berupa campuran, yaitu mengandung : Al_2O_3 (40-60%) ; Fe_2O_3 (7-30%); TiO_2 (3-4%); H_2O terhidrat (12-30%) ; SiO_2 bebas dan terikat (1-15%), komponen lain dalam jumlah sedikit (0,05-0,2%), yaitu F, V_2O_5 , P_2O_5 dan lain-lain.

Aluminium diperoleh dari elektrolisis Al_2O_3 cair. Aluminium oksida itu berasal dari *bauksit* yang telah dipisahkan dari pengotornya berupa Fe_2O_3 dan SiO_2 dengan menambahkan NaOH pekat.



Oksida besi dan silikat akan terpisah menjadi lumpur merah. Sedangkan $\text{Al}(\text{OH})_3$ selanjutnya dipanggang pada suhu 1200 °C agar molekul airnya terlepas dan dihasilkan Al_2O_3 yang telah bersih dari pengotor.

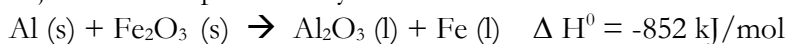
Pada elektrolisis, Al_2O_3 dicampur dengan *kriolit* Na_3AlF_6 agar titik leleh Al_2O_3 menurun dari 2000°C menjadi 1000°C. Elektrolisis berlangsung pada suhu sekitar 1000°C dalam suatu alat elektrolisis yang disebut sel Hall-Heroult (Telah dijelaskan pada bab IV)

Penggunaan aluminium antara lain untuk :

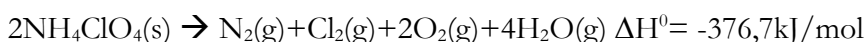
- Pembuatan berbagai jenis logam campuran (*alloy*). Paduan 70 % Mg dan 30 % Al disebut magnalium. Magnalium sangat kuat, ringan dan tahan korosi sehingga digunakan untuk membuat komponen pesawat terbang. Paduan 50 % Fe, 20 % Al, 20 % Ni dan 10 % Co disebut alnico. Alnico adalah magnet yang sangat kuat daya tariknya.
- Oleh karena sifat aluminium yang tidak beracun, tahan korosi dan relatif murah, maka banyak digunakan untuk bangunan, peralatan dapur dan rumah tangga. Selain itu lembaran tipis aluminium (aluminium foil)

digunakan sebagai pengemas bahan makanan, kaleng minuman dan pembungkus pasta gigi.

- Sebagai reduktor untuk pengolahan berbagai logam, seperti krom.
- Reaksi termit antara Al dan Fe_2O_3 menghasilkan panas yang sangat tinggi ($3000\text{ }^\circ\text{C}$) sehingga dapat digunakan untuk mengelas besi atau baja rel kereta api. Reaksinya :



- Sebagai bahan bakar untuk mendorong roket pesawat ulang-alik. Pembakaran campuran padatan logam aluminium dengan NH_4ClO_4 menghasilkan entalpi yang sangat tinggi. Reaksinya sebagai berikut :



Pembebasan panas yang sangat tinggi (ΔH_f^0) itu menyebabkan gas-gas yang terbentuk mengalami ekspansi yang sangat kuat sehingga mampu mengangkat roket.

2. Timah

Timah (Sn) adalah logam putih yang mengkilat, keras, titik lelehnya 232°C . Timah sukar bereaksi dengan oksigen dibanding logam besi, oleh karenanya logam ini banyak digunakan untuk melapis logam besi dan logam lain, misalnya pada pembuatan kaleng makanan dan minuman. Timah juga digunakan dalam pateri (solder) setelah dicampur dengan 60 % timbal. Sebab setelah penambahan timbal, ternyata titik lelehnya turun menjadi 183°C .

Jika campuran timah dan timbal ditambahkan antimon (Sb) diperoleh logam untuk pencetakan. Timah terdapat di alam dalam bentuk oksida (SnO_2). Di Indonesia tambang timah terdapat di Bangka, Belitung, Sinkep, Karimun, Kundur Bangkinai. Sedangkan pabrik peleburan timah terdapat di Muntok.

Pengolahan timah dari oksidanya dilakukan dengan mereduksi SnO_2 dan karbon digunakan sebagai pereduksinya, reaksinya sebagai berikut : $\text{SnO}_2 \text{ (s)} + 2 \text{ C (s)} \rightarrow \text{Sn (s)} + 2 \text{ CO (g)}$

BAB VI. KARAKTERISTIK LOGAM BLOK D

TUJUAN :

Mahasiswa dapat :

Memahami struktur dan reaktifitas logam-logam transisi blok d serta aplikasinya dalam penentuan karakter sintesis dan penggunaan unsur/senyawanya.

INDIKATOR :

1. Menganalisis keteraturan sifat fisik dan sifat kimia logam transisi
2. Menjelaskan ekstraksi logam transisi sumber-sumber di alam
3. Mendata penggunaan logam transisi dan senyawanya

URAIAN MATERI :

Ada tiga kelompok unsur transisi blok d, yaitu transisi pertama 3d (periode keempat), transisi kedua 4d (periode kelima) dan transisi ketiga 5d (periode keenam). Selain itu terdapat juga transisi dalam blok f seperti terlihat pada gambar 6.1 berikut ini

1A (1)		Unsur-unsur Blok <i>d</i> dan Blok <i>f</i>										8A (18)	
2A (2)		Transisi Blok <i>d</i>										3A 4A 5A 6A 7A (13)(14)(15)(16)(17)	
		3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)		
1													
2													
3													
4		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn		
5		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd		
6		57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg		
7		89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112		

Transisi Dalam Blok <i>f</i>													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Gambar 6. 1 Letak logam transisi dalam sistem periodik

Namun yang lebih banyak dibicarakan pada bab ini adalah transisi pertama 3d, yaitu unsur transisi pada periode keempat. Unsur-unsur transisi terletak di bagian tengah sistem periodik, yaitu di antara golongan 2

(IIA) dan golongan 13 (IIIA) . Dari 109 unsur yang sudah dikenal, 69 unsur termasuk unsur transisi.

Ada sepuluh unsur transisi 3d, yaitu Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu dan Zn. Konfigurasi elektron pada kulit terahir unsur-unsur ini melibatkan orbital ns dan (n-1) d, yaitu orbital 4s dan 3d. Berdasarkan cara pengelompokan yang lain unsur Zn tidak dianggap sebagai unsur transisi, karena sifat-sifatnya jauh berbeda dengan unsur transisi lain. Hal ini karena orbital 3d telah penuh berisi elektron. Mengikuti hal tersebut definisi unsur-unsur transisi adalah unsur-unsur baik dalam atom netralnya dan atau atom dalam senyawanya mengandung konfigurasi elektronik *belum penuh* pada orbital d. Orbital d yang *belum penuh* inilah yang berperan khas bagi sifat-sifat unsur transisi.

A. KECENDERUNGAN SIFAT-SIFAT UNSUR

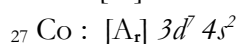
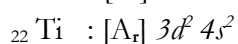
Unsur transisi mempunyai sifat-sifat khas yang membedakannya dengan unsur golongan utama. Namun dalam beberapa hal, misalnya komposisi senyawa, struktur dan bilangan oksidasi maksimum beberapa unsur golongan utama (A) mirip dengan golongan transisi (B) pasangannya. Contohnya dapat dilihat pada tabel 6.1 di bawah ini :

Tabel 6. 1 Beberapa Kemiripan Gol. Utama dengan Transisi

Golongan	Senyawa	Golongan	Senyawa
IVA	CCl ₄ , SnCl ₄ , CO ₂	IVB	TiCl ₄ , TiO ₂
VA	PO ₄ ³⁻ , POCl ₃	VB	VO ₄ ³⁻ , VOCl ₃
VIA	SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₇ ²⁻	VIB	CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻
VIIA	ClO ₄ ⁻ , Cl ₂ O ₇	VIIB	MnO ₄ ⁻ , Mn ₂ O ₇
IIA	CaCl ₂	IIB	ZnCl ₂

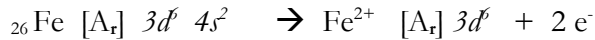
Fe, Co dan Ni termasuk golongan VIII dan tidak mempunyai pasangan (komplemen) dari golongan utama, karena golongan VIIIA merupakan gas mulia. Logam Fe, Co dan Ni merupakan 'triad', karena lebih banyak mempunyai kemiripan horizontal daripada kemiripan vertikal dengan unsur-unsur di bawahnya.

Konfigurasi elektron atom unsur-unsur transisi adalah sebagai berikut :



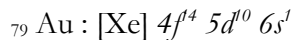
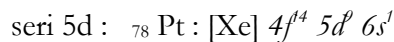
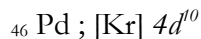
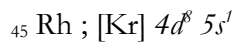
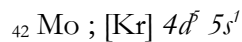


Tampak bahwa orbital 3d ditulis lebih dahulu dari orbital 4s, karena energi pada orbital 3d lebih rendah energinya daripada 4s. Pada proses ionisasi elektron pada orbital 4s lebih mudah lepas lebih dahulu sebelum elektron dengan pada orbital 3d. Contohnya



Berdasarkan hasil analisis spektroskopi, konfigurasi elektron atom krom adalah $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ dan bukan $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ sebagaimana diharapkan berdasarkan prinsip *Aufbau*. Penyebabnya adalah subkulit 3d dan 4s memperoleh kestabilan tambahan, karena elektron terdistribusi secara lebih merata di sekeliling inti. Hal ini berakibat energi tolakan antar elektron menjadi minimum dan energi total konfigurasi menjadi lebih rendah dalam keadaan setengah penuh ($3d^5 4s^1$). Penjelasan yang sama digunakan untuk menjelaskan konfigurasi elektron Cu yaitu $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ dan bukan $3d^9 4s^2$. Subkulit 3d dalam keadaan penuh dan 4s setengah penuh lebih stabil.

Namun hal yang sama tidak berlaku untuk unsur-unsur transisi periode kelima (4d) dan periode keenam (5d), yaitu :



Sifat khas unsur transisi yang membedakannya dari golongan utama adalah karena konfigurasi elektronnya tersebut.

Berikut ini diuraikan sifat-sifat unsur transisi.

a. Jari-jari atom

Perbedaan jari-jari atom unsur transisi relatif kecil. Ada kecenderungan jari-jari atom dari kiri ke kanan secara bertahap turun, tetapi di ujung kanan meningkat lagi. Kecenderungan jari-jari atom ini dapat dijelaskan sebagai berikut :

Ada dua faktor yang berpengaruh terhadap besarnya jari-jari atom, yaitu ; muatan inti dan jumlah elektron.

- 1) Muatan inti atom unsur transisi bertambah dari kiri ke kanan sesuai dengan bertambahnya jumlah proton dalam intinya. Hal ini menyebabkan tarikan inti terhadap elektron-elektron semakin kuat dan oleh karenanya jari-jari atom dari kiri ke kanan cenderung berkurang.
- 2) Jumlah elektron dari kiri ke kanan dalam satu periode bertambah. Lebih banyak elektron 3d yang dimiliki atom, lebih kuat pula repulsi elektron. Hal ini menyebabkan elektron-elektron lebih menjauhi inti atom (atom lebih mengembang).

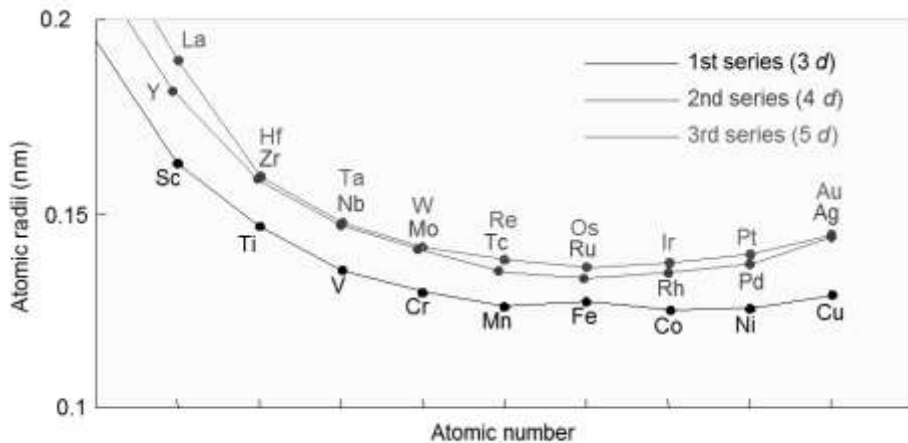
Tabel 6. 2 Sifat-sifat unsur transisi periode keempat

	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Jari-jari Atom (pm)	144	132	122	117	117
E.Ionisasi I kJ/mol	631	638	650	652	717
Densitas g/cm ³	3,0	4,5	6,1	7,2	7,4
Titik Leleh (°C)	1540	1680	1900	1890	1240
Titik Didih (°C)	2730	3260	3400	2480	2100
PRS (Volt) L ²⁺ → L	-2,1*	-1,36	-1,18	-0,91	-1,19

Tabel 6.2 Sifat-sifat unsur transisi periode keempat (lanjutan)

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Jari-jari Atom (pm)	116	116	115	117	125
E.Ionisasi I kJ/mol	759	758	737	745	906
Densitas g/cm ³	7,9	8,9	8,9	8,9	7,1
Titik Leleh (°C)	1540	1500	1450	1080	420
Titik Didih (°C)	3000	2900	2730	2600	910
PRS (Volt) L ²⁺ → L	-0,44	-0,28	-0,25	+0,34	-0,76

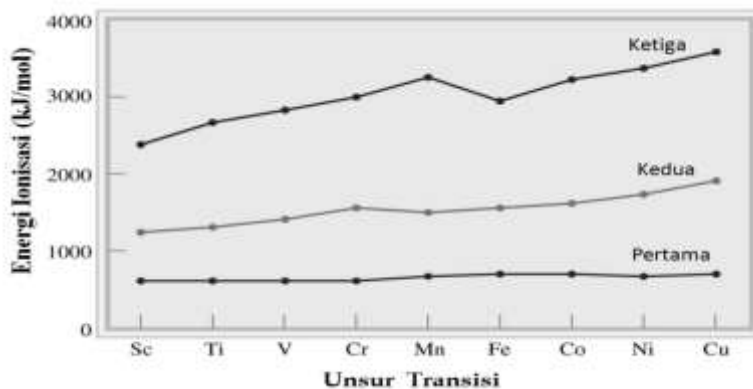
Kedua faktor di atas pengaruhnya berlawanan. Keseimbangan dua pengaruh tadi menyebabkan penurunan jari-jari atom dari kiri ke kanan unsur-unsur transisi tidak terlalu drastis. Setelah elektron 3d penuh (pada Cu dan Zn) tampak faktor jumlah elektron lebih dominan, akibatnya jari-jari atom menjadi lebih besar.



Gambar 6. 2 Grafik. Hubungan Nomor Atom dengan Jari-jari Atom Unsur-unsur Transisi 3d, 4d dan 5d

b. Energi ionisasi

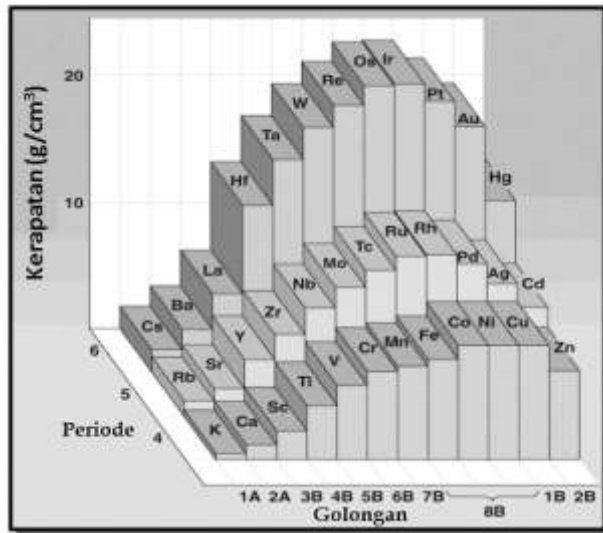
Besarnya energi ionisasi unsur-unsur transisi hampir sama, harga energi ionisasi ini termasuk kategori sedang. Ada sedikit kecenderungan bertambahnya muatan inti menyebabkan bertambahnya harga energi ionisasi. Hal ini pula yang menunjukkan adanya keseimbangan faktor muatan inti dan pertambahan jumlah elektron.



Gambar 6. 3 Grafik kecenderungan energi ionisasi ke1,2 dan 3 untuk logam transisi periode 3d

c. Titik leleh dan titik didih

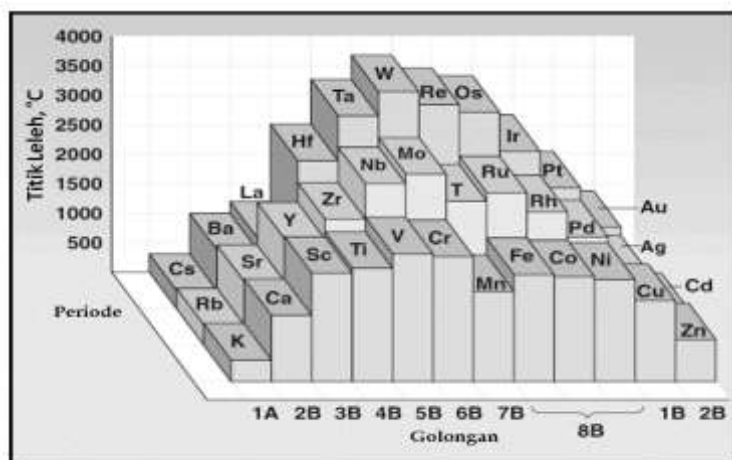
Dari tabel 6.2 dapat dilihat bahwa semua logam transisi periode empat mempunyai titik leleh di atas 1000 °C (kecuali seng). Unsur-unsur logam golongan utama, hanya berilium yang titik lelehnya di atas 1000 °C. Titik leleh, titik didih dan kekerasan suatu logam menggambarkan kuatnya ikatan logam dalam unsur tersebut.



Gambar 6. 4 Grafik perbandingan kerapatan logam-logam periode 4, 5 dan 5

Logam-logam transisi mempunyai struktur kemas rapat, artinya setiap atom mengalami persinggungan yang maksimal terhadap atom-atom lainnya yaitu sebanyak dua belas atom tetangga. Akibat dari struktur kemas rapat dan kecilnya ukuran atom, maka terbentuk ikatan logam yang kuat antara atom-atom logam. Selain itu kekuatan ikatan logam ada hubungannya dengan jumlah elektron tunggal dalam atom.

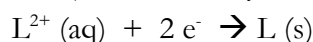
Dibandingkan dengan logam-logam golongan utama, logam-logam transisi memiliki elektron tunggal lebih banyak pada kulit yang belum lengkap. Hal ini berarti, elektron yang tersedia untuk berikatan logam juga lebih banyak, sehingga ikatan logam antar atom menjadi lebih kuat. sehingga logam-logam transisi densitasnya tinggi, titik cair dan titik didihnya juga tinggi, seperti terlihat pada tabel 6.2 Cobalah bandingkan dengan sifat fisik logam bloks pada periode yang sama. Namun untuk Zn, rendahnya titik leleh dan titik didih zat, karena orbital-orbital 3d sudah terisi penuh.



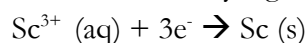
Gambar 6. 5 Grafik kecenderungan titik leleh logam-logam periode 3,4 dan 5

d. Sifat reduksi-oksidasi

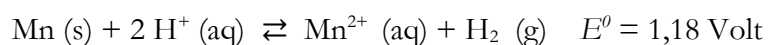
Harga potensial reduksi standar pada tabel 6.2 menunjukkan terjadinya reaksi reduksi ion unsur transisi (L^{2+}) menjadi unsur-unsurnya (L): L^{2+} menjadi L , reaksinya sebagai berikut :



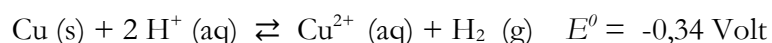
Kecuali untuk scandium yang berupa ion Sc^{3+} , reaksinya adalah :



Harga PRS untuk semua unsur transisi adalah negatif, kecuali untuk Cu berharga positif. Harga PRS negatif menunjukkan reaksi reduksi ion-ion transisi menjadi unsur-unsurnya tidak berlangsung spontan. Ini berarti unsur-unsur transisi sulit mengalami reduksi, namun sangat mudah mengalami oksidasi (kecuali Cu). Semakin besar harga negatif PRSnya semakin mudah mengalami oksidasi. Hal ini juga berarti unsur-unsur transisi lebih mudah (kecuali Cu) dioksidasi dibandingkan dengan gas H_2 . Perhatikan contoh berikut ini :



Oleh karena harga E° positif, maka reaksi ke arah kanan berlangsung spontan atau reaksi oksidasi Mn dapat berlangsung. Sedangkan untuk tembaga :



Karena harga E° negatif, maka reaksi ke arah kanan tidak dapat berlangsung spontan. Ini berarti Cu tidak dapat dioksidasi.

e. Bilangan oksidasi

Unsur transisi 3d membentuk senyawa dengan berbagai jenis bilangan oksidasi, kecuali skandium dan seng. Skandium hanya dengan bilangan oksidasi +3 dan seng hanya dengan bilangan oksidasi +2. (lihat tabel 6.3). Karena mempunyai berbagai jenis bilangan oksidasi, maka unsur transisi sering terlibat dalam reaksi-reaksi redoks.

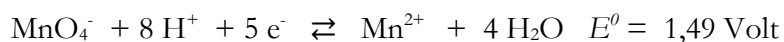
Pada tabel 6.4 dapat dilihat, umumnya unsur-unsur transisi itu dapat berada pada berbagai bilangan oksidasi yang berupa deret diskontinu (berbeda satu satuan). Misalnya vanadium mempunyai bilangan oksidasi +2, +3, +4, dan +5. Sifat ini berbeda dengan unsur golongan utama misalnya klor yang biloksnya berbeda dua satuan, yaitu -1, +1, +3, +5 dan +7.

Tabel 6. 3 Bilangan oksidasi dan senyawa oksida transisi

Unsur	Bilangan Oksidasi					
	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Sc	-	Sc ₂ O ₃	-	-	-	-
Ti	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	-	-	-
V	V ₂ O	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅	-	-
Cr	CrO	Cr ₂ O ₃	-	-	CrO ₃	-
Mn	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	-	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-
Co	CoO	Co ₂ O ₃	-	-	-	-
Ni	NiO	Ni ₂ O ₃	-	-	-	-
Cu	Cu ₂ O	CuO	-	-	-	-
Zn	ZnO	-	-	-	-	-

Penjelasan terhadap fakta itu adalah sebagai berikut ; atom unsur-unsur transisi periode keempat mempunyai elektron valensi yang terletak pada sub kulit 4s dan 3d. Energi ionisasi untuk elektron itu relatif rendah dan sama harganya. Bila atom unsur tersebut berikatan, maka elektron-elektron pada subkulit d dapat turut serta dalam ikatan. Oleh karena itu ketika berikatan jumlah elektron yang dipasangkan atau dilepaskan dapat berjumlah 2 elektron, 3 elektron, 4 elektron dan seterusnya.

Unsur-unsur transisi pada bagian kiri cenderung lebih stabil berada dalam bilangan oksidasi maksimum. Semakin ke kanan dalam seperiode, cenderung lebih stabil dalam bilangan oksidasi rendah. Contoh ; Sc hanya stabil dengan biloks +3. Titanium paling stabil dengan biloks +1. dalam keadaan Ti²⁺ dapat mereduksi air menghasilkan H₂ dan Ti (IV). Mangan paling stabil pada biloks terendah, yaitu +2 . Mn dengan biloks tertinggi (+7) bersifat oksidator, misalnya KMnO₄ .

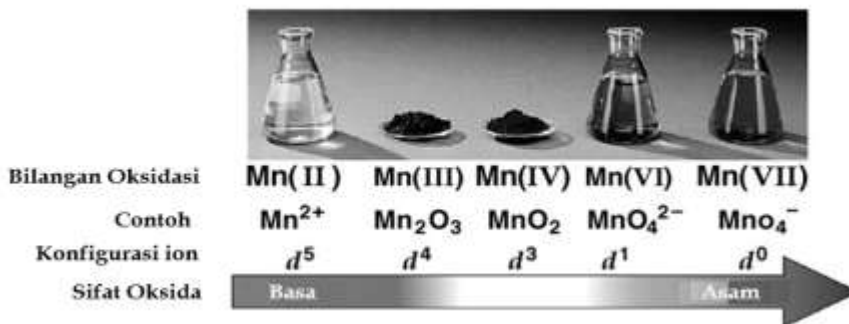


Selain Mn, tidak dijumpai unsur transisi dengan biloks positif tinggi. Besi dengan biloks +2 lebih mudah dioksidasi menjadi +3. Meskipun demikian senyawa yang mengandung Fe^{3+} mudah dibuat. Kobalt dengan biloks +2 lebih stabil daripada kobalt biloks +3. Kobalt biloks +3 dapat mengoksidasi H_2O , reaksinya sebagai berikut ;



Nikel dengan biloks +3 sangat jarang terdapat dan umumnya nikel diperoleh dalam keadaan biloks +2. Namun tembaga dengan biloks +2 lebih stabil daripada tembaga dengan biloks +1. Seng hanya dapat melepaskan $2 e^-$, sehingga hanya dapat membentuk Zn dengan biloks +2 atau ion Zn^{2+} .

Umumnya, senyawa logam-logam transisi dengan bilangan oksidasi +2 dan +3 cenderung bersifat ionik. Namun tingginya muatan kation atau tingginya biloks, berpengaruh sedikit terhadap polarisasi anion. Hal ini mengakibatkan beberapa oksida menunjukkan sifat asam dan senyawanya bersifat kovalen. Contohnya Cr_2O_3 dan Mn_2O_3 yang menunjukkan sifat amfoter. Semakin tinggi bilangan oksidasinya seperti pada CrO_3 dan Mn_2O_7 , oksida ini menjadi oksida asam atau senyawa bersifat kovalen.



Gambar 6. 6 Contoh senyawa mangan dengan berbagai biloks

Kation unsur transisi dalam pelarut air tidak terdapat sebagai ion tunggal, tetapi mengikat beberapa molekul air membentuk *ion kompleks*. Contohnya ; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dan lain-lain.

Kation unsur transisi juga membentuk kompleks dengan berbagai molekul atau anion lain (disebut juga *ligan*), misalnya NH_3 , OH^- , CN^- , CO dan sebagainya. Jumlah senyawa kompleks yang dibentuk unsur transisi sangat banyak, sebagian di antaranya sangat penting dalam proses-proses biologis.

Banyak senyawanya unsur transisi atau larutannya dalam air yang mempunyai warna khas, misalnya ;

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$: biru muda CrO_4^{2-} : kuning

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: biru tua $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: jingga



Ion kromat dan Dikromat

Gambar 6. 7 Contoh senyawa krom

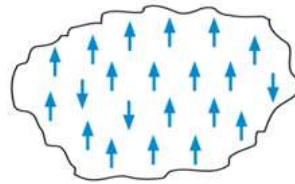
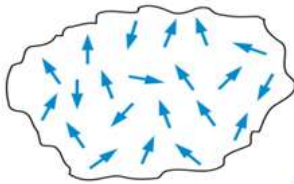
Warna senyawa unsur transisi itu ada hubungannya dengan bilangan oksidasi unsur transisi. Kation dan anion yang sama akan mempunyai warna yang berbeda, bila bilangan oksidasinya berbeda, misalnya warna FeSO_4 hijau muda sedangkan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kuning. Sifat ini pula yang membedakannya dengan senyawa unsur-unsur golongan utama yang umumnya tidak berwarna. Mengenai pembentukan ion kompleks akan dibahas dalam bab berikutnya.

f. Sifat Magnetik

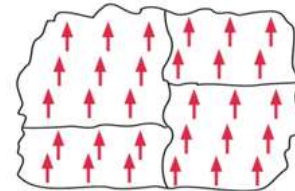
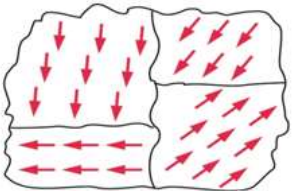
Banyak senyawa logam transisi bersifat paramagnetik: hal ini karena orbital- d yang hanya sebagian terisi dan menghasilkan orbital dengan elektron tak berpasangan. Atom atau ion yang tidak punya elektron tak berpasangan bersifat diamagnetik. Suatu spesi yang bersifat paramagnetik dapat dipengaruhi (berinteraksi) tertarik oleh medan magnet dari luar, sedangkan yang bersifat diamagnetik, tertolak oleh medan magnetik. Bila suatu zat padat memiliki kemampuan untuk dipengaruhi medan magnet secara permanen disebut ferromagnetik.

Tanpa medan magnet

Dipengaruhi medan magnet



Paramagnetik



Feromagnetik

Gambar 6. 8 Model arah elektron suatu spesi bila dipengaruhi medan magnet

Logam triad Fe, Co, Ni dapat bersifat feromagnetik. Efek magnet feromagnetik lebih besar dibandingkan dengan paramagnetic. Padatan feromagnetik mengandung daerah yang disebut domain yaitu atom-atomnya memiliki momen magnet, sehingga elektron-elektronya dapat dibuat searah. Jika ditempatkan pada medan magnet, semua domain menjadi searah, sehingga padatan tersebut menjadi magnet permanen. Namun demikian, sifat kemagnetan suatu logam feromagnet dapat hilang akibat pemanasan pada suhu tinggi dan guncangan/vibrasi mekanik yang kuat

Sifat kemagnetan senyawa logam transisi merupakan resultan dari momen spin dan momen orbital dari ion atom pusat. Semakin banyak elektron tidak berpasangan dalam suatu orbital maka sifat kemagnetan semakin tinggi. Penentuan sifat kemagnetan suatu senyawa koordinasi dapat dilakukan dengan metoda *Gouy* dan metoda *Evans*.

Makin banyak elektron tak berpasangan, kekuatan magnet bertambah



Gambar 6. 9 Metode pengukuran sifat kemagnetan suatu senyawa logam transisi

B. LOGAM-LOGAM TRANSISI PERIODE KEEMPAT

1. Logam transisi golongan 3

Logam transisi golongan 3 (atau IIIB), yaitu skandium di alam terdapat dalam jumlah yang sangat sedikit. Sumber utama skandium adalah mineral *monazit*. Dalam mineral monazit terkandung senyawa fosfat dari Sc, Y, La dan Th. Skandium sangat elektropositif sehingga sukar diekstraksi. Cara mengekstrasinya adalah dengan mengelektrolisis leburan oksidanya, yaitu skandium oksida Sc_2O_3 atau skandium fluorida ScF_3 . Tidak terlalu banyak diketahui sifat dan manfaat logam jarang ini, seperti juga unsur segolongannya, yaitu Y, La dan Ac.

2. Logam transisi golongan 4

Titanium, zirkonium dan hafnium merupakan unsur segolongan (golongan 4 atau IV B). Titanium merupakan logam yang paling banyak dimanfaatkan dari golongan ini. Ti merupakan unsur kesembilan terbanyak di dalam kerak bumi, sedangkan Zr dan Hf seperti halnya sebagian besar logam-logam transisi 4d dan 5d jarang dijumpai. Titanium terdapat sebagai mineral *rutil* TiO_2 dan mineral *ilmenit* FeTiO_3 . Sumber utama zirkonium adalah mineral *zirkon* ZrSiO_4 , dan *baddeleyite* ZrO_2 sedangkan Hf di alam berada bersama-sama dengan zirkon.

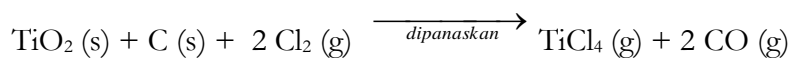
Titanium lebih ringan dari baja, namun sifatnya sekeras baja, tahan korosi, tidak hilang kekuatan pada temperatur tinggi karena titik lelehnya 1800°C . Oleh karena sifat-sifatnya itu, produksi logam Ti sangat penting bagi industri pertahanan, antara lain logam titan digunakan sebagai logam tambahan untuk sayap pesawat terbang, pesawat supersonik dan pesawat ruang angkasa. Namun dalam jumlah yang sangat besar, bijih tambang titanium dimanfaatkan untuk membuat pigmen cat, yaitu senyawa titanium(IV) oksida ; TiO_2 . Sebelumnya sebagai bahan cat digunakan *timbel putih* yaitu $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$. Senyawa ini bersifat racun dan dapat mengalami kepudaran warna oleh udara di lingkungannya yang mengandung polutan,

sehingga mengubah atmosfer kota industri menjadi hitam akibat terbentuknya timbel(II) sulfida PbS.

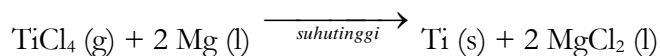
Pigmen TiO_2 bersifat tahan terhadap pemudaran warna oleh udara yang terpolusi, sifat racunnya rendah dan mempunyai indeks bias tertinggi di antara senyawa anorganik berwarna putih atau tak berwarna. Indeks biasnya itu bahkan lebih tinggi dari intan. Oleh karena indeks biasnya tinggi atau tingginya kemampuan memantulkan cahaya, maka senyawa ini sangat efektif untuk menutupi lapisan cat terdahulu di bawahnya. Penambahan senyawa TiO_2 ke dalam cat berwarna akan mengakibatkan lunturnya warna cat yang bersangkutan.

Senyawa titan, yaitu TiCl_4 berupa cairan bening tak berwarna yang mudah bereaksi dengan uap air di udara membentuk asap tebal berwarna putih. Oleh karena itu TiCl_4 digunakan sebagai bom asap.

Titanium murni sukar diperoleh langsung dari reduksi senyawanya yang paling umum, yaitu TiO_2 (dalam mineral rutil). Menurut proses Kroll, untuk memperoleh logam titanium, titanium(IV) oksida diubah dahulu menjadi titanium (IV) klorida melalui reaksi berikut ;



Gas titanium(IV) klorida yang terbentuk dikondensasikan pada 137°C . Selanjutnya dilakukan reaksi termik pada suhu 850°C dengan zat pereduksi logam magnesium. Reaksinya sebagai berikut :



Untuk memisahkan magnesium klorida dan magnesium berlebih dari padatan Ti (berwujud busa berpori) ditambahkan asam encer. Selanjutnya butiran-butiran Ti dapat dibentuk sesuai keperluan.

Logam zirkonium sangat sedikit atau jarang didapat, paduan logam Nb-Zr digunakan sebagai magnet superkonduktor. Zirkonium digunakan untuk membuat kontainer atau wadah bahan bakar nuklir, karena tidak menyerap neutron yang terlibat dalam proses fisi.

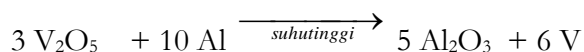
Untuk memperoleh logam zirkonium, bijih baddeleyite ZrO_2 diproses melalui reaksi berikut :



3. Logam Transisi Golongan 5

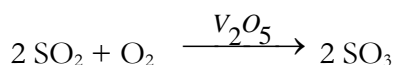
Mineral utama vanadium adalah *vanadinit* $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_4$ dan *kanotit* $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ yang juga mineral uranium. Untuk mengekstraksinya, bijih dilebur dengan Na_2CO_3 dan NaNO_3 untuk menghasilkan NaVO_3 . Kemudian senyawa itu diubah menjadi NH_4VO_3 melalui reaksinya dengan

garam amonium. Pemanasan NH_4VO_3 menghasilkan V_2O_5 yang kemudian direduksi oleh aluminium pada suhu tinggi melalui reaksi aluminotermik



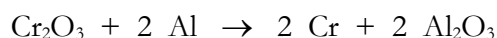
Paduan vanadium dengan besi menghasilkan baja yang sangat kuat, tahan korosi dan tahan kejutan. Baja vanadium ini digunakan antara lain untuk membuat *pegas* mobil dan sepeda motor.

Senyawa V_2O_5 digunakan sebagai katalis untuk oksidasi SO_2 menjadi SO_3 pada pembuatan asam sulfat melalui proses kontak.



4. Logam Transisi Golongan 6

Sumber utama krom adalah mineral *kromit* FeCr_2O_4 dan *kerokoit* PbCrO_4 . Logam krom murni dibuat dengan jalan mereduksi Cr_2O_3 oleh Al (reaksi aluminotermik). Reaksi yang terjadi :



Logam Cr dapat juga diperoleh dari elektrolisis asam kromat. Krom adalah logam yang berwarna putih mengkilap, keras tapi rapuh dan sangat tahan karat.

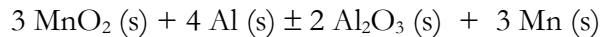
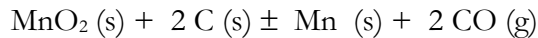
Krom sebenarnya lebih mudah teroksidasi oleh oksigen di udara daripada besi, tetapi oksidasi krom sifatnya pasif. Ini karena lapisan tipis oksida yang terbentuk pada permukaan krom melindunginya dari proses oksidasi selanjutnya, baik oleh oksigen maupun serangan spesi lain. Oleh karena sifatnya ini, krom dipakai untuk melapisi logam lain (melindunginya dari korosi) dan untuk dekorasi. Dengan proses elektrolisis, benda yang akan dilapisi krom dijadikan katode dan elektrolit yang dipakai adalah larutan Cr_2O_3 dalam H_2SO_4 .

Reduksi kromit dengan karbon pada suatu tanur listrik menghasilkan paduan logam krom dengan besi yang disebut *ferokrom*. Ferokrom ini digunakan untuk membuat besi baja. *Stainless steel* adalah baja tahan karat yang terdiri dari paduan logam Cr 18 %, Ni 10 %, sedikit Mn, C, P, S dan Si dan juga dicampur besi. Kawat *nikrom* yang digunakan untuk elemen pemanas listrik mengandung 15 % Cr, 60 % Ni dan 25 % Fe.

Yang disebut tawas krom adalah $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ atau sering ditulis $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Tawas adalah nama kelompok garam rangkap dengan ciri-ciri mengandung ion logam +1, ion logam +3, ion sulfat dan mengandung air kristal.

5. Logam Transisi Golongan 7

Mangan di alam terdapat dalam bentuk senyawa. Sumber utama mangan adalah mineral *pirolusit* MnO_2 yang banyak terdapat di Kalimantan Barat. Biasanya mangan terdapat bersama-sama dengan mineral besi, yaitu *hematit*. Logam mangan diperoleh dengan cara mereduksi MnO_2 oleh karbon atau melalui reaksi aluminotermik.



Dalam konsentrasi sangat rendah, mangan dan besi juga terdapat dalam air alam (mis : air sumur artesis, air sungai, dll). Ke dua logam itu terdapat dalam bentuk ionnya Mn^{2+} , Fe^{2+} , dan Fe^{3+} yang menyebabkan kesadahan air.

Seperti halnya krom dan vanadium, kegunaan utama mangan ialah untuk membuat baja. Untuk keperluan itu digunakan campuran besi dengan mangan yang disebut *feromangan*. Dalam feromangan, komposisi Mn 70-80% dan Fe 20-30%.

Pada pembuatan baja, mangan berfungsi untuk menambah kekerasan baja dan mengikat belerang dan oksigen dari besi yang sedang mencair dan memisahkannya ke dalam terak. Baja yang mengandung mangan dengan kadar tertentu sangat kuat, digunakan antara lain untuk membuat kereta api.

Mangan dapat teroksidasi oleh udara lembab membentuk Mn_2O_3 . Senyawa mangan yaitu mangan (IV) oksida MnO_2 disebut juga *batu kawi*. Batu kawi adalah suatu zat padat hitam yang banyak digunakan untuk pembuatan batu batere.

Senyawa mangan yang lain adalah kalium permanganat KMnO_4 . Dalam kehidupan sehari-hari biasanya disebut PK (singkatan dari permanganat kalium). KMnO_4 merupakan zat padat berwarna coklat hitam. Bila dilarutkan dalam air menghasilkan larutan yang berwarna merah-ungu (purple). Oleh karena bersifat oksidator kuat, terutama dalam suasana asam, larutan encer KMnO_4 sering digunakan untuk desinfektan pada penyakit gatal-gatal atau luka ringan.

6. Logam Transisi Golongan 8

Besi adalah logam kedua terbanyak setelah aluminium dan merupakan unsur keempat terbanyak dalam kerak bumi. Sekitar 4,7 % dari massa kerak bumi terdiri atas besi. Besi di alam terdapat dalam bentuk mineral, seperti : *hematit* (Fe_2O_3), *pyrit* (FeS_2) dan sebagainya. Pyrit tidak

dapat dapat menjadi sumber besi karena adanya belerang yang merapuhkan. Besi terdapat juga dalam meteorit sebagai unsur bebasnya.

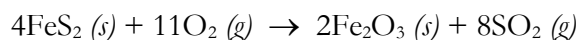
Daerah tambang besi di Indonesia adalah : Lampung (Sumatera), Cilacap, Jampang kulon (P. Jawa), Kalimantan Barat, Kalimantan Selatan, Pegunungan Verbeek (Sulawesi), Jambi, dan Flores.

Besi murni berwarna putih mengkilap, tidak begitu keras dan cukup reaktif. Besi mudah teroksidasi, terutama dalam udara lembab. Oksidasi besi oleh udara lembab disebut juga perkaratan besi. Perkaratan besi memerlukan oksigen dan air. Karat besi mempunyai rumus $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ berwarna coklat-merah. Karat besi melekat pada logam di bawahnya, tetapi selalu mengelupas, sehingga perkaratan akan berlanjut terus hingga besi habis. Tentang korosi besi dan cara-cara melindungi besi terhadap korosi telah di bahas pada bab sebelumnya.

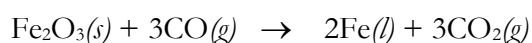
Besi murni adalah logam yang berwarna putih perak dan relatif lunak. Logam besi cukup reaktif, mudah terkorosi dalam udara lembab. Besi adalah logam yang paling luas penggunaannya. Hal ini karena bijih besi terdapat melimpah dan terbesar di berbagai penjuru dunia, pengolahan besi relatif mudah dan bentuk fisik besi mudah dimodifikasi untuk berbagai keperluan.

Secara garis besar pengolahan besi dari bijihnya sebagai berikut :

Tahap pertama pada pengolahan besi adalah pemanggangan, yang dimaksudkan untuk pengeringan dan untuk mengubah bijih yang berupa karbonat dan sulfida menjadi oksida :



Peleburan (reduksi) besi dilakukan dalam suatu tanur tinggi (tingginya sekitar 80 – 100 kaki dengan diameter sekitar 25 kaki), yang disebut tanur tiup (blast furnance). Bijih besi, kokas (C) dan batu kapur (CaCO_3) dalam perbandingan tertentu diumpankan dari bagian atas tanur sementara dari bagian bawah ditiupkan udara panas bertekanan. Udara panas ini akan membakar kokas membentuk karbon dioksida : $\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$ Karbon dioksida ini segera bereaksi dengan kokas yang bergerak turun membentuk karbon monoksida : $\text{CO}_2(g) + \text{C}(s) \rightarrow 2\text{CO}(g)$. Gas karbon monoksida inilah yang mereduksi bijih besi secara bertahap. Reaksi totalnya adalah sebagai berikut :



Besi cair yang terbentuk mencair disebut *besi gubal* (pig iron). Besi cair itu pada umumnya langsung diproses untuk membuat baja. Akan tetapi

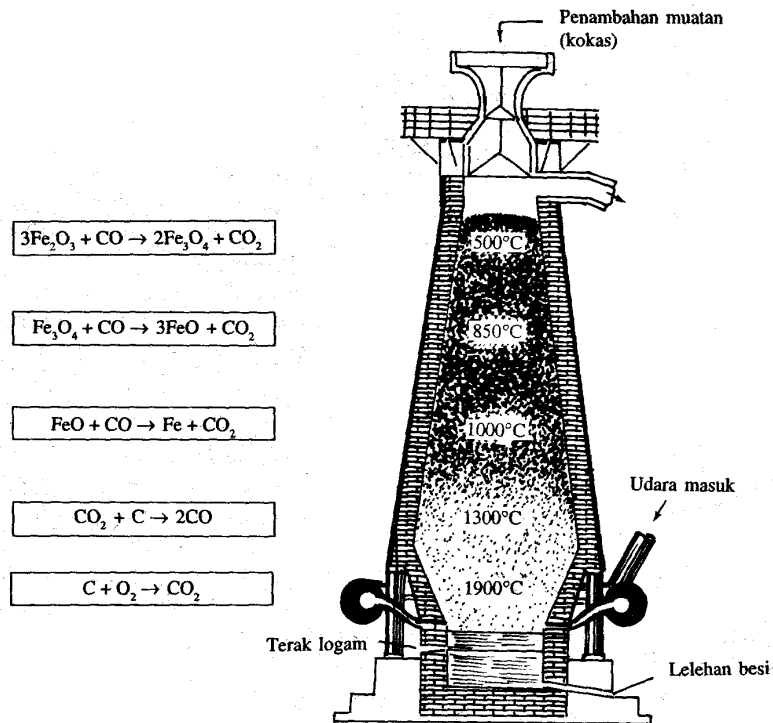
dapat juga dialirkan ke dalam cetakan-cetakan untuk membuat besi tuang (cast iron). Besi tuang mengandung 3 – 4% karbon dan sedikit pengotor lain seperti Mn, Si dan P.

Batu kapur berfungsi sebagai fluks yaitu untuk mengikat pengotor yang bersifat asam seperti SiO_2 membentuk terak. Reaksi pembentukan terak adalah sebagai berikut.

Mula-mula batu kapur terurai membentuk kalsium oksida (CaO) dan karbon dioksida (CO_2) : $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$. Kalsium oksida kemudian bereaksi dengan pasir (SiO_2) membentuk kalsium silikat, komponen utama dalam terak : $\text{CaO}(s) + \text{SiO}_2(s) \rightarrow \text{CaSiO}_3(l)$. Terak ini mengapung diatas besi cair dan harus dikeluarkan dalam selang waktu tertentu.

Ada tiga macam besi hasil olahan, yaitu : besi tuang, besi tempa dan besi baja.

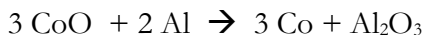
- a) **Besi tuang** adalah besi yang diperoleh langsung dari proses pengolahan besi dari bijih besi yang mengandung kadar karbon lebih besar. Besi tuang digunakan untuk pembuatan paku, mesin-mesin dan sebagainya.
- b) **Besi tempa** adalah besi yang kadar karbonnya lebih rendah dari besi tuang, lebih lunak, sehingga mudah dibentuk; digunakan untuk membuat parang, pedang, cangkul, dan alat-alat pertanian yang lain. Sedang jenis besi yang paling banyak digunakan dalam industri adalah besi baja.
- c) **Baja** adalah besi yang kadar karbonnya rendah, maksimum 1,5 %. Kemudian dikeraskan dengan menambah logam lain, seperti : mangan, nikel, vanadium, krom dan lain-lain. Baja dapat dibagi ke dalam tiga golongan, yaitu: *Baja karbon*, terutama terdiri atas besi dan karbon. *Baja tahan karat (stainless steels)*, yaitu baja dengan kadar karbon rendah dan mengandung sekitar 14% - 18 % krom dan 7-9% nikel. *Baja aliase*, yaitu baja spesial yang mengandung unsur tertentu sesuai dengan sifat yang diinginkan, misalnya *invar* (mengandung 36% Ni), *durion* (mengandung 12-15 % Si), baja magnet, baja mangan, baja krom-vanadium.



Gambar 6. 10 Diagram Tanur Tinggi Untuk Pengolahan besi

7. Logam Transisi Golongan 9

Sumber utama kobalt adalah mineral *smellit* ; CoAs_2 dan *kobaltit* ; CoAsS . Mineral itu banyak terdapat di daerah Sulawesi Tengah dan Sulawesi Tenggara. Kobalt diperoleh dengan mereduksi CoO oleh Al melalui reaksi aluminotermik



Kobalt adalah logam yang keras, berwarna putih kebiru-biruan. Produksi kobalt terutama untuk pembuatan paduan logam (*alloy*) dan untuk katalisator berbagai proses. Paduan kobalt dengan krom dan tungsten yang disebut *stellite* merupakan logam yang sangat keras dan tetap keras pada temperatur tinggi. *Alnico* merupakan paduan logam yang terdiri dari 46% besi, 23% kobalt, 19% nikel, 8% aluminium dan 4% tembaga. *Alnico* digunakan untuk membuat magnet yang sangat kuat.

8. Logam Transisi Golongan 10

Nikel terdapat dalam keadaan bebas pada batu meteorit. mineral utama nikel adalah mineral *nikolit* NiAs , *milerit* NiS , *pentlandit* (FeNiS) dan

garnerit $\text{H}_2(\text{NiMg})\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nikel merupakan salah satu hasil tambang terbesar di Indonesia, terutama di Soroako Sulawesi Tengah, dan pegunungan Mekongan di Sulawesi Utara.

Nikel diekstraksi dengan cara mereduksi oksida nikel oleh karbon. Namun nikel yang diperoleh hanya mencapai kemurnian sampai 96 %. Pemurnian nikel dilakukan secara elektrolisis. Cara yang sama juga dilakukan untuk pemurnian tembaga.

Nikel adalah logam terpenting dalam teknologi modern, karena nikel tahan korosi. Berbagai peralatan besi atau baja disepuh secara elektrolisis untuk melindunginya terhadap korosi. Paduan nikel dengan logam lain juga tahan karat. Seperti telah dijelaskan sebelumnya bahwa *stainless steel* adalah paduan nikel, krom dan besi. *Monel* adalah paduan nikel dengan tembaga (60% Ni dan 40% Cu). Monel sangat kuat dan tahan karat, sehingga digunakan untuk baling-baling kapal laut. Serbuk nikel digunakan untuk katalisator dalam adisi hidrogen pada senyawa organik tak jenuh, misalnya pada pembuatan margarine.

9. Logam Transisi Golongan 11

Tembaga terdapat bebas di alam, namun lebih banyak sebagai senyawanya dalam bentuk oksida, sulfida dan karbonat. Sumber utama tembaga adalah mineral *kalkopirit* CuFeS_2 , *malachit* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, *kuprit* Cu_2O dan *kalkosit* Cu_2S . Mineral yang lebih jarang yaitu *turquoise* atau batu permata biru $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Biasanya dalam mineral tembaga juga terkandung sebagian kecil emas dan perak. Emas dan perak itu menjadi hasil samping pada proses pemurnian tembaga. Ketiga logam ini, Cu, Ag dan Au adalah logam mulia yang nilai ekonominya tinggi. Logam mulia lain adalah platina (Pt) dan air raksa (Hg). Sumber utama perak terdapat sebagai bijih sulfida, yaitu *argentit* Ag_2S dan tanduk perak (*horn silver*) AgCl . Emas umumnya terdapat sebagai telurida, terasosiasi dengan kwarsa dan kalkopyrit

Tembaga adalah logam merah, agak liat, penghantar arus listrik dan panas yang baik. Sebagai logam murni, tembaga banyak digunakan dalam pembuatan kabel alat-alat elektronika, alat rumah tangga, dan hiasan. Tembaga banyak dibuat sebagai logam paduan seperti : kuningan (paduan antara tembaga dengan seng) ; perunggu (paduan antara tembaga dengan timah); monel (paduan antara tembaga dengan nikel) Kuningan dan perunggu banyak digunakan dalam pembuatan barang-barang kerajinan.

Persenyawaan tembaga yang penting adalah $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dalam perdagangan persenyawaan ini disebut *terusi*. Terusi digunakan untuk larutan elektrolit pada proses pemurnian logam Cu. Larutan Benedict dan

Fehling adalah larutan yang digunakan untuk mengetahui adanya gula dalam urine maupun dalam bahan makanan. Dalam kedua larutan ini juga terkandung tembaga sulfat (CuSO₄).

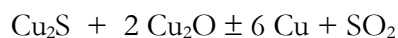
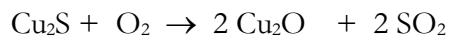
Secara garis besarnya tembaga diolah dari bijih tembaga dengan urutan proses : *pemekatan – pemanggangan – reduksi* – kemudian dimurnikan dengan elektrolisis.

- a) Tahap pemekatan, dilakukan karena umumnya mineral tembaga hanya mengandung sekitar 0,5 % Cu. Kalkopyrit dipanggang sehingga terjadi reaksi :



Untuk memisahkan Fe₂O₃ dilakukan penambahan pasir silika SiO₂ ke dalam hasil reaksi dan kemudian dipanaskan dalam tanur. Oksida besi berubah menjadi terak (slag) silikat besi yang mempunyai titik leleh rendah, sehingga mudah dipisahkan. Setelah pemekatan ini diperoleh mineral Cu₂S yang mengandung sekitar 20 – 40 % Cu.

- b) Tahap pemanggangan (oksidasi), mineral yang sudah dipekatan itu diubah menjadi bahan cair panas yang mengandung Cu₂S. Selanjutnya ke dalam bahan cair panas ini ditiupkan udara sehingga terjadi reaksi oksidasi yang membebaskan tembaga :



Tembaga yang diperoleh dengan cara ini mengandung 99 % Cu

- c) Tahap pemurnian, pemurnian dilakukan dengan cara elektrolisis. Tahap ini dilakukan agar diperoleh tembaga yang bebas zat pengotor, yaitu kemurnian 100%, karena untuk peralatan listrik diperlukan tembaga murni agar dapat menghantarkan listrik dengan baik.

10. Logam Transisi Golongan 12

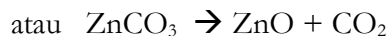
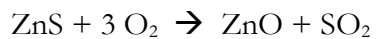
Golongan 12 atau IIB terdiri atas seng (Zn), kadmium (Cd) dan merkuri atau raksa (Hg). Logam-logam golongan ini mempunyai kesamaan konfigurasi elektron pada subkulit terakhir (subkulit s) dengan logam golongan II (IIA). Sifat-sifat logam golongan ini berbeda dari logam transisi, kecuali kemampuannya untuk membentuk senyawa kompleks. Berikut ini beberapa sifat unsur golongan 12

Tabel 6. 4 Beberapa sifat unsur golongan 12

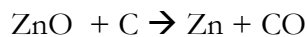
	³⁰ Zn	⁴⁸ Cd	⁸⁰ Hg
Konfigurasi elektron	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²

Densitas (g/cm ³)	7,14	8,65	13,534 (cair)
Titik leleh (°C)	419,5	320,8	-38,9
Titik didih (°C)	907	765	357
Jari-jari atom (pm)	134	151	151
Energi ionisasi I	906,1	876,5	1007
Energi ionisasi II	1733	1631	1809
Elektronegativitas	1,6	1,7	1,9
PRS	-0,762	-0,403	-0,855

Sumber utama seng adalah mineral *sفالerit* atau *sengblende* ; ZnS, *smithsonit* ZnCO₃ ; *zinkit* ZnO dan *franklinit* (Zn,Mn)O.nFe₂O₃ dengan rasio Zn, Mn dan Fe₂O₃ yang bervariasi. Seng diekstraksi dari pemanggangan bijihnya , reaksinya sebagai berikut :



Selanjutnya, hasil pemanggangan dicampurkan dengan serbuk kokas (C) lalu dipanaskan sampai 1400 – 1500 °C



Reaksi di atas tidak boleh melebihi suhu yang dianjurkan agar tidak terjadi reaksi sebaliknya, yaitu :



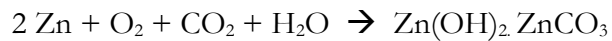
Pengolahan bijih *franklinit* (Zn,Mn)O.nFe₂O₃ pada suhu tinggi, selain menghasilkan seng, juga dihasilkan campuran mangan-besi yang dapat langsung dipisahkan untuk dijadikan paduan logam atau baja. Pemisahan itu dimungkinkan melalui destilasi lelehan bijih, karena titik didih seng yang rendah (910 °C).

Cara lain yang lebih menguntungkan adalah melalui hidrometalurgi, yaitu dengan melarutkan sengblende yang telah dipanggang ke dalam H₂SO₄ sehingga terbentuk ZnSO₄, kemudian dielektrolisis. Hasil yang diperoleh melalui cara ini lebih murni.

Seng tidak memperlihatkan sifat umum logam transisi, yaitu : senyawa-senyawa seng tidak berwarna, bilangan oksidasinya hanya satu macam, yaitu +2, logam seng relatif lunak serta titik cair dan titik didihnya relatif rendah. Hal ini karena orbital-orbital pada sub kulit 3d dan 4s sudah terisi penuh.

Seng adalah logam berwarna putih yang cukup reaktif. Permukaan seng seketika akan tertutup lapisan karat berupa seng karbonat basa Zn(OH)₂.ZnCO₃ atau ditulis juga Zn₂(OH)₂.CO₃ yang berwarna putih-kelabu. Hal itu akibat terjadinya reaksi antara seng dengan udara lembab

yang mengandung oksigen karbondioksida dan air. Reaksinya sebagai berikut :



Karat seng melekat kuat dan hanya berupa lapisan tipis. Tidak seperti perkaratan besi yang terus-menerus terjadi hingga besinya habis teroksidasi, lapisan tipis karat seng itu justru melindungi logam di bawahnya terhadap oksidasi lebih lanjut. Oleh karena sifatnya itu, seng digunakan untuk melapisi besi atau baja agar terlindung dari korosi.

Kegunaan lainnya adalah untuk membuat paduan logam, yaitu kuningan (paduan tembaga dan seng) dan untuk anoda pada batu batere (sel kering). Senyawa seng yaitu seng sulfida ZnS memiliki sifat fluoresensi (memancarkan cahaya) sehingga digunakan untuk layar televisi.

BAB VII. SENYAWA KOORDINASI

TUJUAN :

Mahasiswa dapat :

Memahami pembentukan senyawa kompleks, tatanama, sifat-sifat senyawa kompleks dan teori medan ligan.

INDIKATOR :

1. Menjelaskan struktur senyawa koordinasi.
2. Memberi nama senyawa koordinasi yang telah diketahui rumus atau strukturnya
3. Menuliskan rumus dan menggambarkan struktur senyawa koordinasi berdasarkan namanya
4. Mendeskripsikan struktur geometri senyawa koordinasi berdasarkan teori hibridisasi.
5. Menganalisis gejala keisomeran pada senyawa koordinasi.
6. Menjelaskan pengaruh ligan terhadap energi orbital-d terhadap sifat-sifat senyawa koordinasi berdasarkan teori medan Ligan.
7. Menjelaskan reaksi-reaksi yang berkaitan dengan senyawa koordinasi

URAIAN MATERI :

Salah satu sifat unsur transisi adalah kecenderungan untuk membentuk ion kompleks atau senyawa koordinasi. Ion-ion dari golongan transisi mempunyai orbital-orbital kosong yang dapat menerima pasangan elektron pada pembentukan ikatan dengan molekul atau anion tertentu membentuk ion kompleks.

Senyawa koordinasi merupakan senyawa yang tersusun dari suatu ion logam pusat dengan satu atau lebih ligan yang menyumbangkan pasangan elektron bebasnya kepada ion logam pusat. Donasi pasangan elektron ligan kepada ion logam pusat menghasilkan ikatan kovalen koordinasi.

Jadi semua senyawa kompleks atau senyawa koordinasi senyawa yang terjadi karena adanya ikatan kovalen koordinasi antara logam transisi dengan satu atau lebih ligan. Senyawa koordinasi sangat berhubungan dengan asam dan basa lewis dimana asam lewis adalah senyawa yang dapat bertindak sebagai penerima pasangan bebas, sedangkan basa lewis adalah senyawa yang bertindak sebagai penyumbang pasangan elektron.

Senyawa kompleks atau senyawa koordinasi telah berkembang pesat karena senyawa ini memegang peranan penting dalam kehidupan

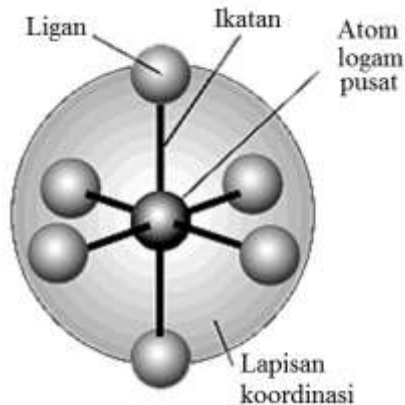
manusia terutama karena aplikasinya dalam berbagai bidang seperti dalam bidang kesehatan, farmasi, industri dan lingkungan. Senyawa kompleks dalam industri sangat dibutuhkan terutama dalam katalis.

Dalam bidang kesehatan dan farmasi senyawa kompleks sangat penting juga dalam berupa obat – obatan seperti vitamin B12 yang merupakan senyawa kompleks antara kobalt dengan porfirin, hemoglobin yang berfungsi untuk mengangkut oksigen.

A. STRUKTUR DAN PENAMAAN SENYAWA KOORDINASI

Suatu senyawa koordinasi mengandung kation dan anion. Kation dapat berupa ion logam bebas atau kation kompleks dan anionnya dapat berupa anion kompleks atau suatu ion bebas. **Ion kompleks** terdiri atas atom logam pusat dikelilingi anion-anion atau molekul-molekul membentuk ikatan koordinasi. Ion logam pusat biasa disebut **atom pusat** (M), sedangkan molekul atau ion yang mengelilinginya disebut **ligan (L)**. Banyaknya ikatan koordinasi antara atom pusat dengan ligan disebut **bilangan koordinasi**. Rumus umum ion kompleks adalah : $[ML_n]$

Contoh ion kompleks : $[Ag(NH_3)_2]^+$ atau $[Co(NH_3)_6]Cl_3$



Gambar 7. 1 Struktur ion kompleks

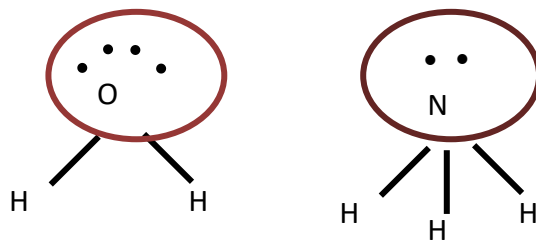
Tanda [] menunjukkan atom-atom yang berada dalam tanda [] terikat satu sama lain melalui ikatan kovalen koordinasi. Oleh karena itu disebut juga lapisan koordinasi (*coordination sphere*) Ion-ion yang berada di luar [] bukan bagian dari *coordinate sphere*. Senyawa koordinasi atau kompleks berperilaku seperti suatu elektrolit dalam air. Ion-ion pada senyawa koordinasi terpisah satu sama lain, tetapi ion kompleks tetap bersama-sama seperti ion poliatomik: Ligan-ligan dan ion logam pusat tetap saling terikat (lihat gambar 7.1)

Atom pusat (M) adalah suatu kation logam atau logam (atom netral) yang dapat menerima pasangan elektron bebas untuk bersama-sama digunakan dengan ligan. Atom pusat (M) bertindak sebagai asam Lewis (akseptor pasangan elektron). Nama lain yang biasa digunakan untuk akseptor pasangan elektron adalah elektrofil, karena spesi ini “miskin elektron” sehingga membutuhkan elektron (elektron diperoleh dengan cara berikatan dengan nukleofil).

Ligan (L) adalah suatu spesi dapat menyumbangkan pasangan elektron pada atom pusat untuk digunakan bersama. Ligan bertindak sebagai basa Lewis (donor pasangan elektron). Nama lain yang biasa digunakan adalah nukleofil, karena spesi ini “kaya elektron” sehingga dapat memberikan elektron (diberikan kepada elektrofil). Atom dalam ligan yang terikat langsung melalui ikatan kovalen koordinasi pada atom logam disebut atom donor. Disebut demikian, karena pasangan elektron pada atom tersebutlah yang diberikan ke atom pusat untuk digunakan bersama (berikatan kovalen koordinasi). Suatu spesi yang disebut ligan tidak terbatas hanya sebuah anion, dapat juga berupa atom yang memiliki pasangan elektron bebas, memiliki elektron tak berpasangan atau atom yang terikat melalui ikatan π .

Contoh spesi yang mempunyai pasangan elektron ikatan π : asetilena, etilen, benzene. Contoh spesi memiliki pasangan elektron π dan elektron tidak berpasangan C_5H_5, C_3H_5 (alil) dan NO (nitrosil).

Contoh atom donor pada H_2O dan NH_3



Oleh karena, itu jumlah atom donor yang mengelilingi atom logam pusat dalam ion kompleks disebut ***bilangan koordinasi***

Ligan dikelompokkan berdasarkan jumlah atom donor atau jumlah pasangan elektron yang digunakan bersama dengan atom pusat, yaitu sebagai berikut :

- 1) Ligan yang hanya punya satu donor atom atau sepasang elektron yang digunakan untuk berikatan disebut ligan *monodentat*. Kebanyakan ligan adalah anion atau molekul netral yang merupakan donor elektron.

- 2) Ligan yang mempunyai dua atom donor disebut ligan *bidentat*.
- 3) Ligan yang mempunyai lebih dari dua atom donor disebut ligan *polidentat*.

Ligan Bidentat dan polidentat disebut *agen pengkelat (chelating agent)*, karena dapat membentuk struktur cincin atau sepi. Pada tabel 7.1 berikut ini disajikan contoh-contoh ligan

Tabel 7. 1 Ligan monodentat dan bidentat

Nama Umum	Nama IUPAC	Rumus/struktur
Ligan Monodentat		
fluoro	fluoro	F^-
kloro	kloro	Cl^-
bromo	bromo	Br^-
iodo	iodo	I^-
azido	azido	N_3^-
siano	siano	CN^-
tiosiano	tiosianato-S	SCN^-
isotiosianato	isotiosianato-N	NCS^-
akua	akua	H_2O
karbonil	karbonil	CO
tiokarbonil	tiokarbonil	CS
nitrosil	nitrosil	NO^+
nitro	nitrito-N	NO_2^-
nitrito	nitrito-O	ONO^-
sulfato	sulfato-O	OSO_3^{2-}
tiosulfato	tisulfato-S	SSO_3^{2-}
metilisosianida	metilisosianida	CH_3NC
fosfin	fosfin	PR_3
piridin (py)	piridin	C_5H_5N
amina	amina	NH_3
metilamina	metilamina	CH_3NH_2
amido	amido	NH_2

Tabel 7. 2 Ligan monodentat dan bidentat (lanjutan)

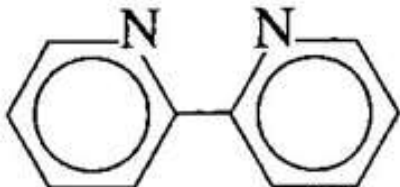
Nama Umum	Nama IUPAC	Rumus/struktur
Ligan Bidentat		
etilendiamin (en)	1,2 -etanadiamin	$H_2NCH_2CH_2NH_2$
Oksalato (ox)	Oksalato	$[OOC(=O)O]^{2-}$

Ligan bidentat

Nama umum : 2,2-bipiridin(bipy)

Nama IUPAC : 2,2-bipiridil

Struktur : $C_{10}H_8N_2$

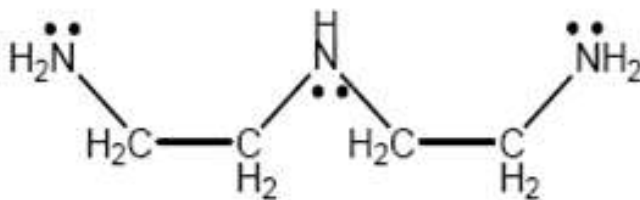
**Ligan tridentat**

Nama umum : dietilentetramin (dien)

Nama IUPAC : 2,2-diaminodietilamin atau

1,4,7-triazaheptana

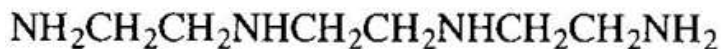
Struktur :

**Ligan tetradentat**

Nama umum : trietilentetramin (trien)

Nama IUPAC : 1,4,7,10-tetraazadekana

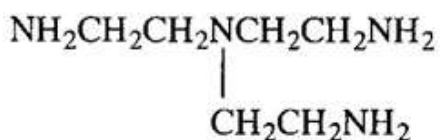
Struktur :

**Ligan tetradentat**

Nama umum : β, β', β'' - triaminotrietil-amin (tren) dietilentetramin (trien)

Nama IUPAC : β, β', β'' - tris(2-aminoetil-amin)

Struktur :



Ligan pentadentat

Nama umum : tetraetilenpentamin

Nama IUPAC : 1,4,7,10,13-pentaazatridekana

Struktur :

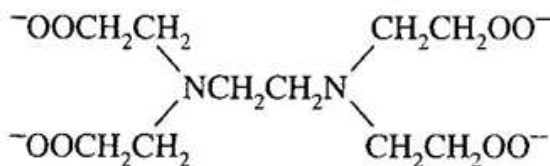


Ligan heksadentat

Nama umum : etilendiamintetraasetat (EDTA)

Nama IUPAC : 1,2-etanadil(dinitrilo)tetraasetat

Struktur :



Muatan bersih suatu ion kompleks ialah jumlah muatan pada atom logam pusat dan ligan yang mengelilinginya. Contoh pada ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, setiap ion siano mempunyai bilangan oksidasi -1, sehingga bilangan oksidasi Fe adalah +2.

Jika ligan tidak membawa muatan bersih (ligan netral), maka bilangan oksidasi logam pusat sama dengan muatan ion kompleks. Contohnya pada $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, bilangan oksidasi Cu adalah 2, karena ligan NH_3 muatannya = nol

Berikut ini beberapa contoh ion kompleks yang mengikat ligan monodentat disertai bilangan koordinasi dan bilangan oksidasi atom pusatnya

Tabel 7. 3 Contoh ion-ion kompleks dengan ligan monodentat

Kompleks	Atom pusat	Bilangan koordinasi atom pusat	Bilangan oksidasi atom pusat
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag^+	2	+1
$[\text{HgI}_3]^-$	Hg^{2+}	3	+2

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Zn^{2+}	4	+2
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Fe	5	0
$[\text{ZrF}_7]^{3-}$	Zr^{4+}	7	+4
$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	Mo^{4+}	8	+4

Berikut ini beberapa contoh ion kompleks yang mengikat ligan bidentat disertai bilangan koordinasi dan bilangan oksidasi atom pusatnya

Tabel 7. 4 Contoh ion-ion kompleks dengan ligan bidentat

Kompleks	Atom pusat	Bilangan koordinasi atom pusat	Bilangan oksidasi atom pusat
$[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$	Pt^+	4	+2
$[\text{Ag}(\text{phen})_2]^+$	Ag^+	4	+1
$[\text{Ag}(2,2\text{-bipy})_2]^+]_4]^{2+}$	Ag^+	4	+1
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	Co^{3+}	6	+3

Tata Nama Senyawa Koordinasi

- Senyawa koordinasi terdiri dari kation dan anion. Beri nama **kation** sebelum **anion**; Salah satu ion atau keduanya dapat berupa kompleks. Untuk ion yang bukan ion kompleks ikuti tata nama biasa. Contohnya :
Senyawa $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$: kationnya bukan ion kompleks, sedangkan anion berupa ion kompleks, sehingga kation K^+ disebut dulu baru kemudian diikuti oleh anion kompleksnya, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
Senyawa $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$: kationnya berupa ion kompleks, sedangkan anion bukan ion kompleks. kation $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ disebut dulu baru kemudian diikuti oleh anion Cl^- (diberi akhiran-*ida*)
- Secara umum dalam ion kompleks, ligan dinamai terlebih dahulu sesuai urutan abjad dan diakhiri dengan nama logam pusatnya.
 - Untuk kompleks kation : dinyatakan dengan ion diikuti dengan jumlah dan nama ligan, nama atom pusat serta biloksnya dengan huruf romawi.
 - Untuk kompleks anion : dinyatakan dengan ion diikuti jumlah dan nama ligan, nama latin atom pusat dengan akhiran *-at* serta bilangan oksidasi dengan huruf romawi (penamaan logam dalam kompleks anion, lihat tabel 7.4)

- Untuk kompleks netral : nama dan jumlah ligan diikuti dengan nama atom pusat dan dituliskan biloksnya dengan angka romawi (kecuali untuk biloks nol)

3. Ligan diberi nama berurutan sesuai abjad.

Ligan netral : menggunakan nama molekulnya, kecuali untuk :

NH ₃	amina	H ₂ O	akua
H ₂ S	sulfan	H ₂ Te	telan
CO	karbonil	CS	trikarbonil
NO	nitrosil	NO ₂	nitril
NS	tionitrosil		
SO	sulfinil atau tionil		
SO ₂	sulfonil atau sulfuril		

Ligan anion : gunakan akhiran *-o*

Br ⁻	<i>bromo-</i>	CN ⁻	<i>siano-</i>
Cl ⁻	<i>kloro-</i>	OH ⁻	<i>hidrokso -</i>

4. Jika terdapat ligan yang sama gunakan awalan yang menunjukkan jumlahnya, yaitu: *di, tri, tetra, penta, heksa, ...* dst.

Pengecualian: jika ligan sudah berawalan huruf latin pada namanya , seperti *bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, & heksakis* maka nama tersebut tetap digunakan,

contoh : Ir(bpy)₃ trisbipiridiniridium (III)

bipiridine sudah mempunyai awalan *bi* dalam namanya.

5. Untuk kompleks netral

Nama kompleks netral ditulis dalam satu kata.

Nama senyawa dinyatakan dengan nama dan jumlah ligan diikuti dengan nama atom pusat dan dituliskan biloksnya dengan angka romawi (kecuali utk biloks nol)

Contoh :	(Biloks atom pusat = 0)
[Ni(CO) ₄]	Tetrakarbonilnikel
[Fe(CO) ₅]	Pentakarbonilbesi
[Fe(CO) ₂ (NO) ₂]	Dikarbonildinitrosilbesi

Contoh: (Biloks atom pusat ≠ 0)

[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]	Triaminatrinetrokobalt(III)
[AgNCS(SbPh ₃) ₃]	Isotiosianatotris(trifenilstibina)perak(I)

[AgSCN(SbPh₃)₃] Tiosianatotris(trifenilstibina)perak (I)

- Contoh senyawa koordinasi [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂
Nama senyawa : Pentaminklorokobalt(III) klorida
Senyawa koordinasi [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ tersebut termasuk senyawa ion, sehingga dalam air mengalami reaksi ionisasi sebagai berikut :
$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 (\text{aq}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$$

Nama kation [Co(NH₃)₅Cl]²⁺ : ion pentaminklorokobalt(III)
- Contoh senyawa koordinasi K₄[Fe(CN)₆] kalium heksasianoferat(II)
Reaksi Ionisasi :
Senyawa koordinasi K₄[Fe(CN)₆] tersebut termasuk senyawa ion, sehingga dalam air mengalami reaksi ionisasi sebagai berikut :
$$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] (\text{aq}) \rightarrow 4\text{K}^+ (\text{aq}) + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} (\text{aq})$$

Nama anion [Fe(CN)₆]⁴⁻ Ion heksasianoferat(II)

Tabel 7. 5 Penamaan logam dalam kompleks anion

Logam	Nama logam dalam kompleks anion
Aluminium	Aluminat
Kromium	Kromat
Kobalt	Kobaltat
Tembaga	Kuprat
Emas	Aurat
Besi	Ferat
Timbal	Plumbat
Mangan	Manganat

Nikel	Nikelat
Perak	Argentat
Timah putih	Stanat
Tungsten	Tungstat
Seng	Zinkat

Contoh :

$(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: Amonium diaquabis(oksalato)nikelat(II)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$: Diaminperak(I) disianoargentat(I)

$\text{Na}_2[\text{NiCl}_4]$: Natrium tetrakloronikelat(II)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2(\text{SO}_4)_3$: Tris(etilenediamine)kobalt(III) sulfat

LATIHAN SOAL

1. Tuliskan reaksi ionisasi dan beri nama senyawa berikut :

- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]\text{Cl}_2$
- $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- $\text{K}_3[\text{Au}(\text{CN})_4]$
- $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_2]$

2. Beri nama ion kompleks berikut ini :

- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]\text{NO}_3$
- $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2^+$
- $\text{Mn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3^{2+}$
- $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2^{2-}$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_3$
- $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$
- $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O}_2)^-]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2]^{2+}$
- $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
- $[\text{Cr}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]^+$

3. Tuliskan rumus senyawa kompleks berikut :

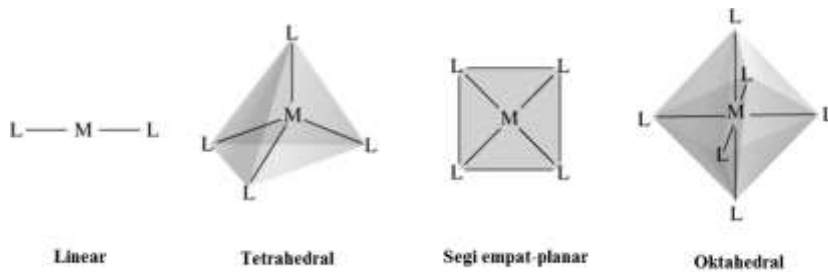
- Tetramminakuasianokromium(III) klorida
- Kalium tetrasioaurat(I)
- Kalium diamindioksalato kobaltat(I)
- Bis(etilenediamin)difluorokromium(III) nitrat
- Heksakispiridinkobalt(III) klorida
- Trisetilenediamminikel(II) bromida
- Kalium tetrasianonikelat(II)

h. Tetraammindikloroplatinum(IV) tetrakloroplatinat(II)

B. GEOMETRI DAN KEISOMERAN SENYAWA KOORDINASI

1. Geometri Senyawa Koordinasi

Pada gambar 7.2 diperlihatkan empat bentuk geometri yang berbeda untuk atom logam (M) dan ligan monodentat (L).



Gambar 7. 2 Geometri senyawa koordinasi

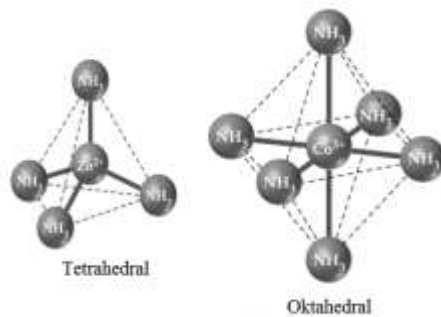
Ligan amina NH_3 dapat berikatan kovalen koordinasi dengan berbagai logam dengan bentuk geometri yang berbeda, tergantung jumlah ligan yang diikat oleh logam.

Contoh : ion kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion diamminperak(II) memiliki bilangan koordinasi $\# = 2$, sehingga membentuk struktur linier, seperti berikut ini :



Gambar 7. 3 Struktur linier

Ion kompleks $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: ion tetraaminseng(II) memiliki bilangan koordinasi $\# = 4$, sehingga membentuk struktur tetrahedral. Ion kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: ion heksaaminkobalt(III) memiliki bilangan koordinasi $\# = 6$, sehingga membentuk struktur oktahedral



Gambar 7. 4 Struktur geometri tetrahedral dan oktahedral

Hubungan antara struktur dan bilangan koordinasi dapat dilihat pada tabel 7.6.

Tabel 7. 6 Hubungan bilangan koordinasi (#) dengan geometri

#	Geometri		Contoh
2	Linier		$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$
4	Segi Empat Planar		$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	Tetrahedral		$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
6	Oktahedral		$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

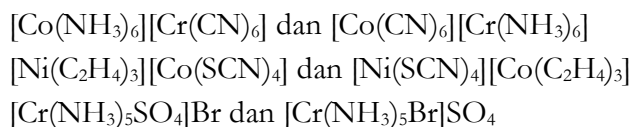
2. Keisomeran pada senyawa koordinasi

Senyawa koordinasi memperlihatkan gejala keisomeran. Suatu senyawa yang rumus empiris sama namun memiliki struktur atau bentuk geometri yang berbeda disebut isomer. Pada senyawa koordinasi ada dua jenis keisomeran, yaitu isomer yang berkaitan dengan struktur (isomer struktur) dan isomer yang berkaitan dengan geometri ruang (isomer geometri). Berikut ini dijelaskan tentang keisomeran senyawa koordinasi.

- a. Isomer struktural ada dua macam, yaitu isomer koordinasi dan isomer pengikat (*linkage*).

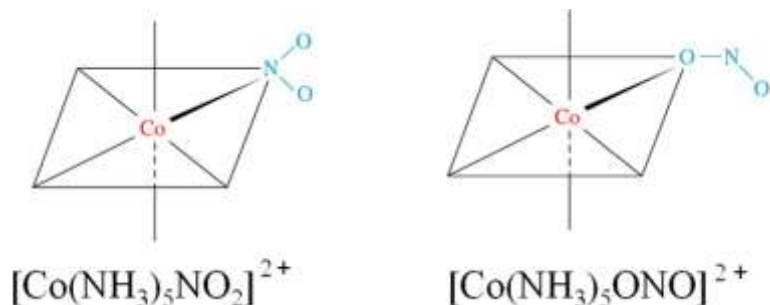
Isomer koordinasi terjadi jika pada dua senyawa koordinasi yang memiliki perbedaan posisi ligan yang diikatnya antara kompleks kation dan/atau kompleks anion

Contoh :



Isomer pengikat terjadi jika pada struktur ion kompleksnya terdapat perbedaan minimal satu atom donor dalam ligan yang terikat pada atom pusat

Contoh:



Ion pentaminnitrokobalt(III)

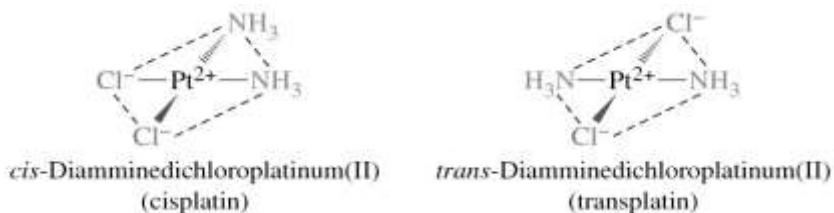
Ion pentaminnitritokobalt(III) klorida

2. Stereoisomer (Isomer Ruang)

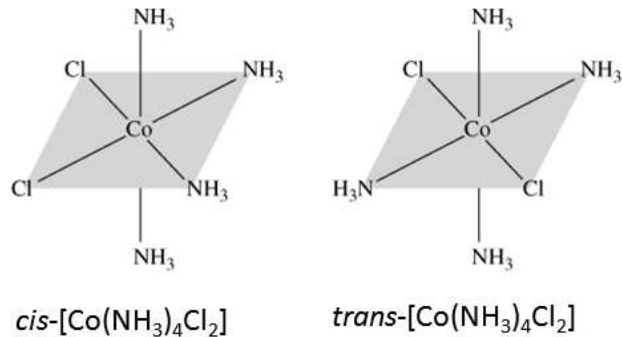
Stereoisomer terjadi bila senyawa koordinasi memiliki rumus kimia sama (atom-atom yang terikat sama), tetapi berbeda susunan tiga dimensinya dalam ruang. Ada dua jenis stereoisomer, yaitu isomer geometri (*cis-trans*) dan isomer optik koordinasi

- Isomer Geometri: Atom-atom atau sekelompok atom (ligan) berbeda posisinya mengelilingi atom pusat. Susunan ruang dari ligan yang terikat berbeda, membentuk posisi *cis*- (sisi sama) atau *trans*- (sisi berlawanan).

Contoh 1 :



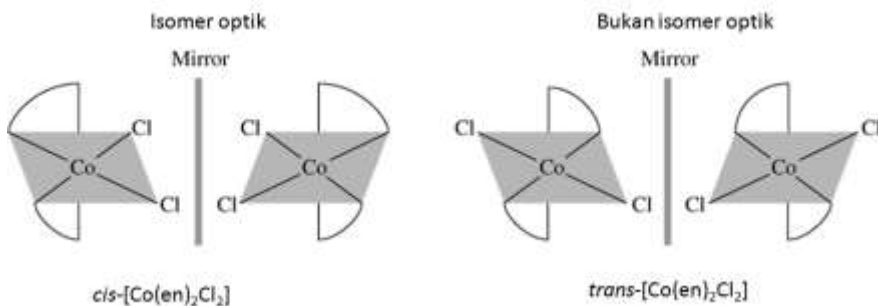
Contoh 2 :



- b. Isomer Optik terjadi karena perbedaan kemampuan memutar bidang cahaya terpolarisasi. Terjadi pada spesi yang mempunyai bayangan setangkup satu sama lain (seperti bayangan telapak tangan kiri dan kanan) atau disebut enantiomer.

Setiap enantiomer memutar bidang cahaya terpolarisasi berlawanan arah. Salah satu enantiomer akan memutar cahaya terpolarisasi dengan sudut tertentu ke arah kanan, sehingga disebut juga isomer dextrorotator (dari bahasa latin *dexter*, “kanan”) atau (+) isomer. Enantiomer yang lain akan memutar cahaya terpolarisasi dengan sudut tertentu ke arah kiri, sehingga disebut juga isomer levorotatory (dari bahasa latin *laevus*, “kiri”) atau (-) atau (-) isomer.

Contoh isomer optis :

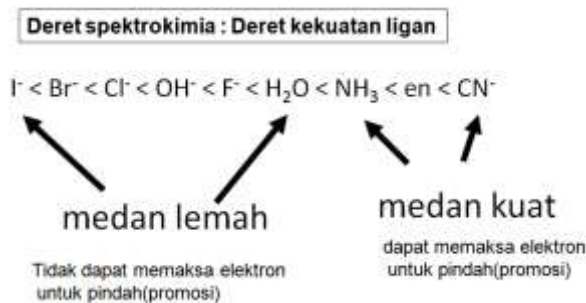


Campuran rasemat / rasemik adalah campuran zat optis aktif yang mengandung dua stereoisomer dalam jumlah yang sama.

C. PROSES PEMBENTUKAN SENYAWA KOMPLEKS BERDASARKAN TEORI IKATAN VALENSI

Terjadinya struktur geometri dapat dijelaskan dengan teori ikatan valensi, sebagai berikut :

- 1) Pada pembentukan senyawa koordinasi, atom-atom pusat harus menyediakan orbital-orbital kosong untuk ditempati oleh pasangan elektron bebas dari atom donor pada ligan.
- 2) Ketika menyediakan orbital-orbital kosong dapat terjadi dua hal, yaitu :
 - Tanpa melibatkan proses eksitasi elektron (promosi): seringkali menghasilkan senyawa koordinasi paramagnetik kecuali bila orbital d berisi elektron penuh
 - Dengan melibatkan proses eksitasi elektron (promosi): menghasilkan senyawa koordinasi paramagnetik dan diamagnetik tergantung jenis promosi, yaitu: pemasangan elektron dalam satu orbital, transfer elektron ke orbital yg lebih tinggi ataukah transfer elektron ke orbital yang lebih tinggi kemudian dilanjutkan dgn pemasangan elektron dalam orbital tersebut
- 3) Orbital-orbital kosong yang disediakan atom pusat mengalami hibridisasi ketika menerima pasangan elektron bebas dari atom donor pada ligan
- 4) Ligan berpengaruh terhadap bentuk hibridisasi, tergantung kekuatan ligan. Berikut ini deret spektrokimia yang merupakan deret kekuatan ligan

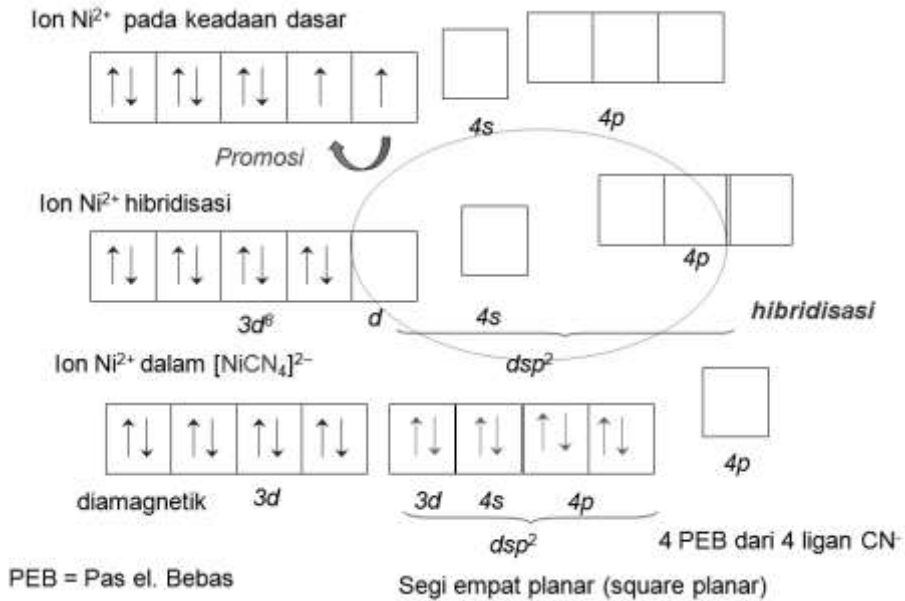


Contoh1:

Diketahui $[NiCN_4]^{2-}$, memiliki bilangan koordinasi 4 dengan struktur geometri segi empat planar . Nomor atom logam Ni = 28. Bagaimanakah proses hibridisasinya ?

Jawab :

Konfigurasi elektron atom Ni $_{28} Ni$: $[Ar] 3d^8 4s^2$



Berdasarkan proses hibridisasi di atas, elektron pada orbital 3d yang tadinya tidak berpasangan berpindah orbital (promosi) menjadi berpasangan, karena harus menyediakan orbital kosong yang akan digunakan oleh empat buah ligan CN^- . Proses hibridisasi itu menghasilkan pencampuran orbital dsp^2 . Oleh karena semua elektron pada orbital 3d sudah berpasangan, maka ion kompleks tersebut bersifat diamagnetik.

Contoh 2:

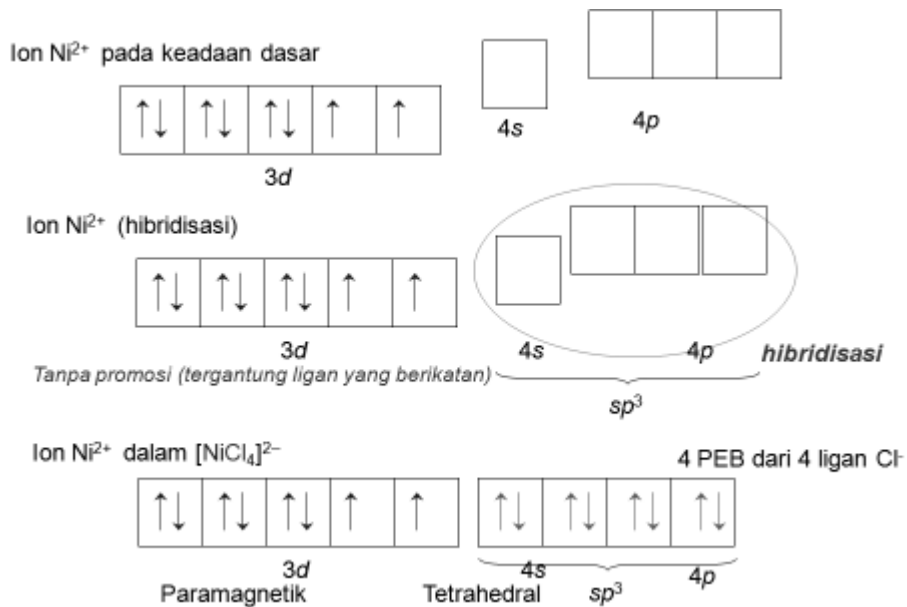
Diketahui $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, memiliki bilangan koordinasi 4 dengan struktur geometri tetrahedral. Nomor atom logam Ni = 28

Bagaimanakah proses hibridisasinya ?

Jawab :

Konfigurasi elektron atom $\text{Ni}_{28} \text{Ni} : [\text{Ar}] 3d^8 4s^2$





Berdasarkan proses hibridisasi di atas, elektron-elektron pada orbital 3d yang tidak berpasangan tidak mengalami promosi. Orbital kosong yang disediakan untuk empat buah ligan Cl^- adalah orbital 4s dan 4p, sehingga proses hibridisasi itu menghasilkan pencampuran orbital sp^3 . Oleh karena pada orbital 3d terdapat elektron yang tidak berpasangan, maka ion kompleks tersebut bersifat paramagnetik.

Contoh 3 :

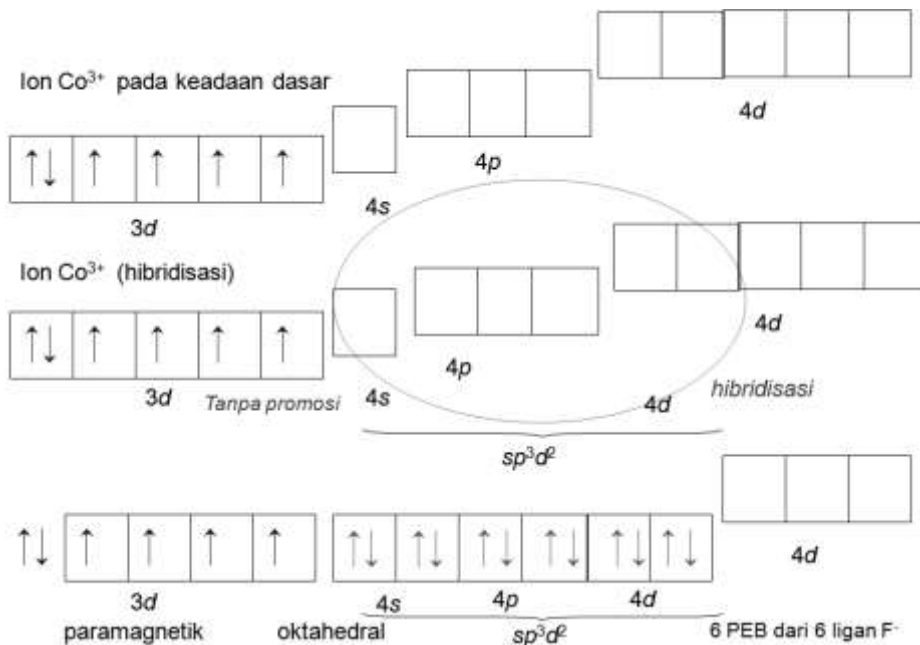
Diketahui $[\text{CoF}_6]^{3-}$, memiliki bilangan koordinasi 6 dengan struktur geometri oktahedral. Nomor atom logam $\text{Co} = 27$

Bagaimanakah proses hibridisasinya ?

Jawab :

Konfigurasi elektron atom Co $_{27} \text{Co} : [\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

$\text{Co}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^7$



Berdasarkan proses hibridisasi di atas, elektron-elektron pada orbital 3d yang tidak berpasangan tidak mengalami promosi. Orbital kosong yang disediakan untuk enam buah ligan F^- adalah orbital 4s, 4p dan 4d, sehingga proses hibridisasi itu menghasilkan pencampuran orbital sp^3d^2 . Oleh karena pada orbital 3d terdapat elektron yang tidak berpasangan, maka ion kompleks tersebut bersifat paramagnetik.

Contoh 4:

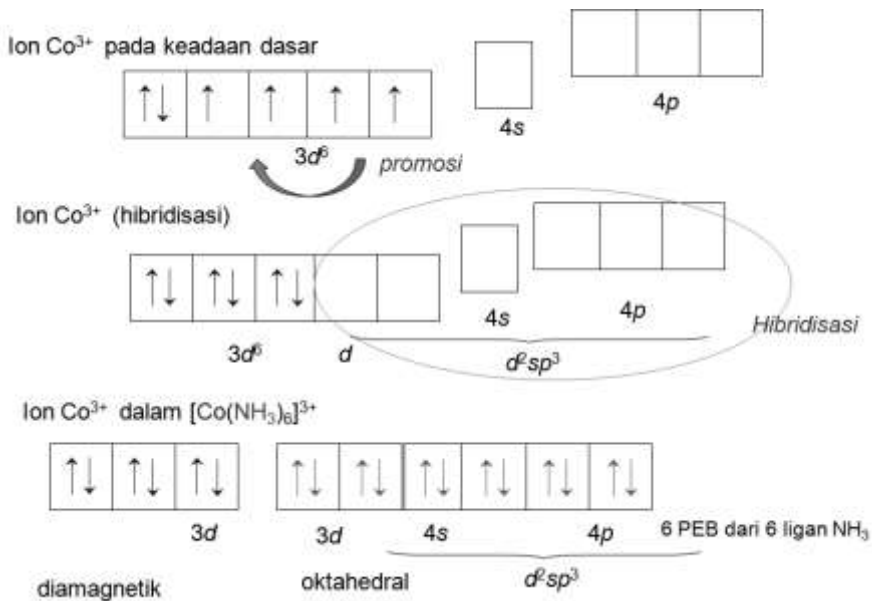
Diketahui $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, memiliki bilangan koordinasi 6 dengan struktur geometri oktahedral. Nomor atom logam Co = 27

Bagaimanakah proses hibridisasinya ?

Jawab :

Konfigurasi elektron atom Co $_{27}\text{Co} : [\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

$\text{Co}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^7$



Berdasarkan proses hibridisasi di atas, elektron pada orbital 3d yang tadinya tidak berpasangan berpindah orbital (promosi) menjadi berpasangan, karena harus menyediakan orbital kosong yang akan digunakan oleh enam buah ligan CN^- . Proses hibridisasi itu menghasilkan pencampuran orbital d^2sp^3 . Oleh karena semua elektron pada orbital 3d sudah berpasangan, maka ion kompleks tersebut bersifat diamagnetik.

Dari proses hibridisasi di atas dapat diperlihatkan bagaimana susunan elektron pada orbital d yang berpasangan ataupun tak berpasangan, sehingga dapat diprediksi bersifat diamagnetik ataukah paramagnetik. Namun demikian, teori ikatan valensi tak dapat menjelaskan bagaimana terjadinya perubahan sifat kemagnetan senyawa koordinasi karena perubahan suhu, tidak dapat menjelaskan kestabilan senyawa koordinasi dan tidak dapat menjelaskan dengan baik tentang warna senyawa kompleks ion, misalnya: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

D. TEORI MEDAN KRISTAL

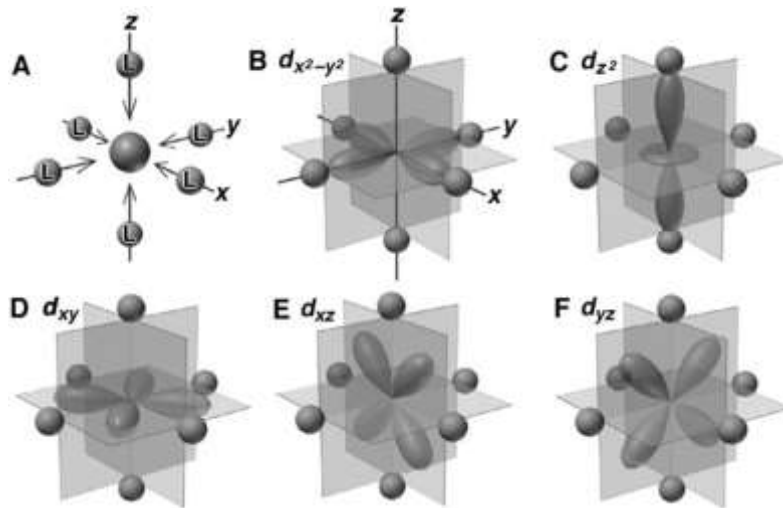
Teori ini diambil dari namanya yang menjelaskan perilaku ion logam transisi dalam kristal dan selanjutnya berlaku pula untuk senyawa kompleks. Teori medan kristal mengabaikan ikatan kovalen dalam kompleks. Diasumsikan bahwa kestabilan yang utama tergantung pada atraksi elektron antara muatan positif ion logam dan muatan negatif dari anion-anion ligan atau dipol-dipol. Selain itu hanya fokus terhadap energi pada orbital d (logam pusat).

Menurut teori medan kristal, ion logam berinteraksi secara elektrostatik dengan ligan (anion atau dipol) supaya stabil. Elektron – elektron bebas pada ligan saling berepuli dengan elektron-elektron yang terdapat pada orbital d logam. Interaksi itu disebut medan kristal.

Medan kristal berpengaruh terhadap energi orbital, namun tidak semua berpengaruh sama terhadap orbital d. Ketika berinteraksi itu, ligan-ligan mendekati sepanjang sumbu x, y, z.

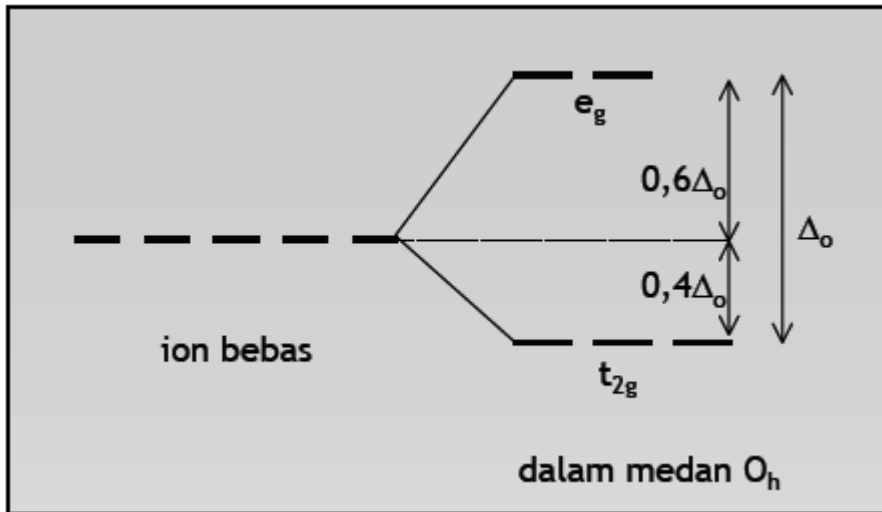
1. Kompleks Oktahedral

Pada kompleks oktahedral, atom pusat berikatan dengan 6 atom donor dari ligan. Ketika 6 ligan mendekati atom pusat (M) pada arah sumbu-sumbu. Medan yang disebabkan oleh ligan-ligan ini akan dirasakan secara berbeda-beda oleh ke-5 orbital d dari atom pusat, bergantung pada orientasi masing-masing orbital.



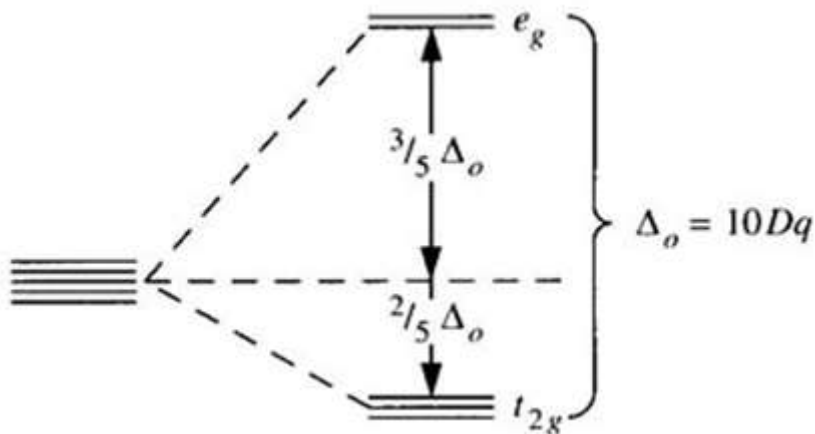
Gambar 7. 5 Kelima orbital d pada kompleks oktahedral

Orbital d_{z^2} dan $d_{x^2-y^2}$ (disebut orbital e_g) mendapatkan tolakan yang paling besar sehingga energinya bertambah. Sebaliknya orbital d_{xy} , d_{xz} dan d_{yz} (disebut orbital t_{2g}) mengalami penurunan tingkat energi. Perbedaan tingkat energi antara dua kelompok orbital tersebut dinyatakan dengan $10D_q$ atau Δ_o . Tingkat energi rata-rata dari kelima orbital d disebut *barycenter* atau *center of gravity*. Tingkat energi e_g adalah $6D_q$ di atas *barycenter* dan untuk t_{2g} adalah $4D_q$ di bawah *barycenter*. Bagan pembelahan tingkat energi orbital d digambarkan berikut ini :



Gambar 7. 6 Pembelahan tingkat energi pada orbital d atom pusat pada kompleks oktahedral

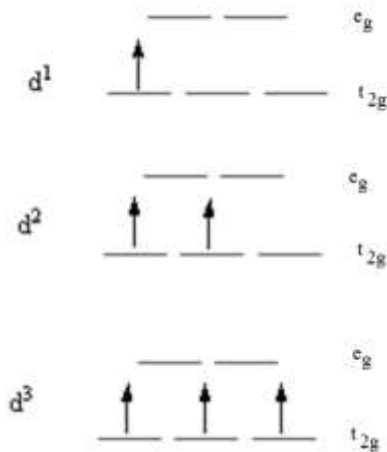
Dapat juga digambarkan sebagai berikut :



Gambar 7. 7 Diagram pembelahan tingkat energi pada orbital d atom pusat pada kompleks oktahedral

a. Sifat magnetik kompleks oktahedral

Telah dijelaskan di atas bahwa pada kompleks oktahedral orbital-orbital d atom pusat terpisah menjadi dua kelompok orbital, yaitu e_g dan t_{2g} . Apabila orbital d berisi satu, dua atau tiga elektron, maka elektron-elektron tersebut akan menempati tiga orbital t_{2g} yang ada dengan spin parallel agar diperoleh konfigurasi tingkat energi minimal sesuai aturan Hund.



Gambar 7. 8 Konfigurasi kompleks oktahedral ion logam transisi pada orbital d^1 , d^2 , atau d^3

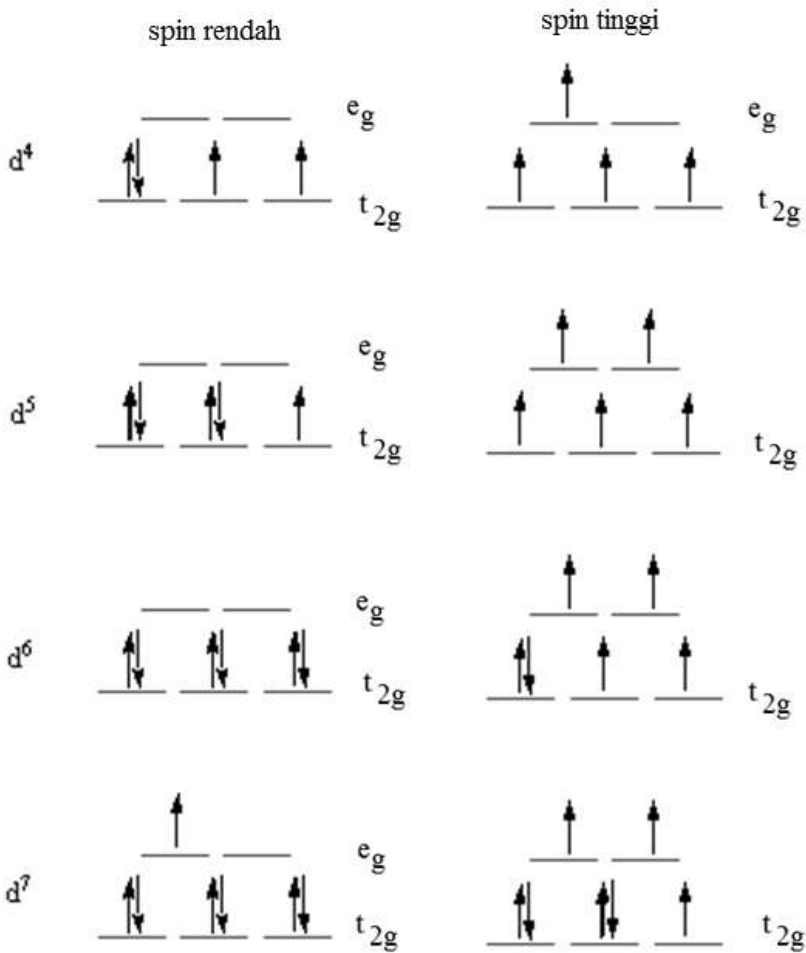
Apabila orbital d atom pusat terisi oleh empat elektron, maka ada dua kemungkinan, yaitu apakah menempati orbital e_g ataukah berpasangan dengan salah satu elektron pada orbital t_{2g} . Apabila elektron menempati orbital e_g maka diperlukan energi sebesar $10 D_q$, sedangkan jika berpasangan di orbital t_{2g} diperlukan energi pemasangan spin elektron sebesar P (P = pairing energi). Demikian pula jika orbital d atom pusat terisi 5, 6, atau 7 elektron, ada dua kemungkinan seperti itu. Dipilihnya salah satu kemungkinan tersebut, tergantung pada kekuatan medan ligan seperti ditunjukkan oleh deret spektrokimia. seperti telah dijelaskan sebelumnya. Deret spektrokimia menunjukkan bagaimana kemampuan relatif dari ligan-ligan untuk memisahkan (splitting) tingkat energi orbital .

Field strength	Strong	Weak
	$CN^- > NO_2^- > en > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-$	
d -Level splitting, Δ	Large	Small

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

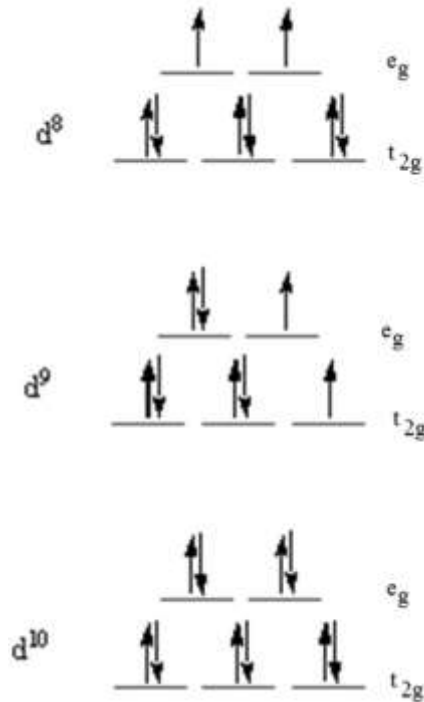
Jika ligan yang berikatan termasuk ligan dengan medan kuat. Elektron-elektron pada orbital bertingkat energi rendah (t_{2g}) akan berpasangan. Medan kuat menghasilkan spin yang rendah, karena itu harga $\Delta_0 > P$.

Jika ligan yang berikatan termasuk ligan dengan medan lemah, elektron-elektron akan menempati kelima orbital sebelum terjadi pasangan. Medan lemah menghasilkan spin yang tinggi, karena itu harga $\Delta_0 < P$.



Gambar 7. 9 Dua kemungkinan (spin tinggi atau spin rendah) konfigurasi kompleks oktahedral ion logam transisi pada orbital d^4 , d^5 , d^6 dan d^7

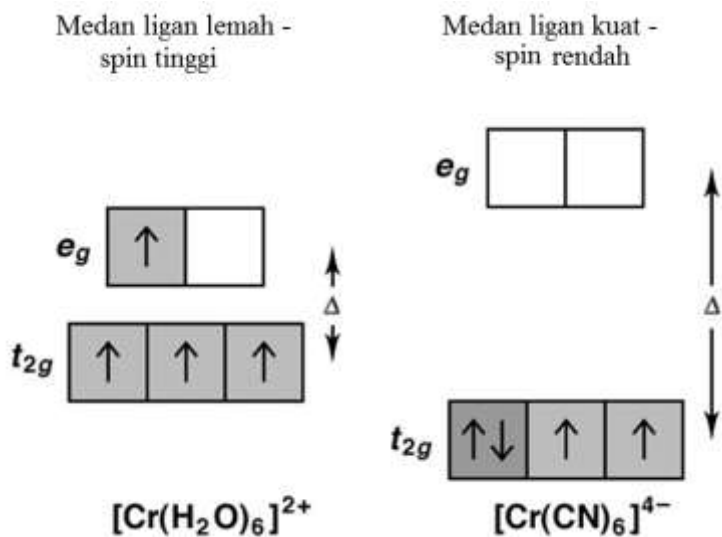
Namun jika orbital orbital d atom pusat terisi 8, 9, atau 10 elektron hanya ada satu cara kemungkinan pengisian., seperti ditunjukkan pada diagram berikut ini :



Gambar 7. 10 Konfigurasi kompleks oktahedral ion logam transisi pada orbital untuk elektron d⁸, d⁹, and d¹⁰

Contoh :

Ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dan $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ berbentuk oktahedral dan memiliki atom pusat yang sama yaitu Cr^{2+} dengan keadaan dasar $\text{Cr}^{2+} = 3d^4$. Ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dan $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ memiliki elektron tak berpasangan pada orbital d, sehingga bersifat paramagnetik. Namun kekuatan magnetnya berbeda, karena kekuatan ligan yang diikatnya berbeda. Ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ menghasilkan spin tinggi, dengan harga $\Delta_0 < P$, karena ligannya termasuk medan lemah. Ion $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ menghasilkan spin rendah dengan harga $\Delta_0 > P$ karena ligannya termasuk medan medan kuat.



Gambar 7. 11 Pembelahan orbital d untuk ion logam yang sama dengan ligan yang berbeda

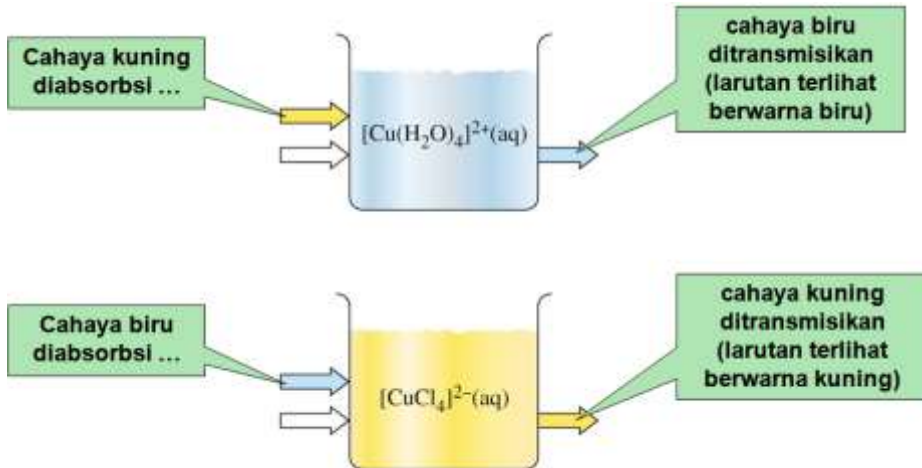
b. Warna senyawa koordinasi

Selain sifat kemagnetan, warna senyawa koordinasi dapat dijelaskan menggunakan teori medan kristal.

Gejala warna melibatkan absorpsi radiasi UV-tampak (panjang gelombang 400 –700 nm) oleh atom, ion atau molekul. Warna dapat terjadi hanya jika radiasi memiliki energi yang dibutuhkan untuk meningkatkan tingkat energi elektron dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi (dari orbital berenergi rendah ke berenergi tinggi). Energi cahaya yang diabsorpsi = perbedaan energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi. Panjang gelombang yang tidak diabsorpsi , diteruskan. Warna yang dapat dilihat (diamati) = panjang gelombang yg diteruskan. Hubungan antara daerah panjang gelombang yang diabsorpsi dan warna yang nampak ditunjukkan oleh tabel berikut ini :

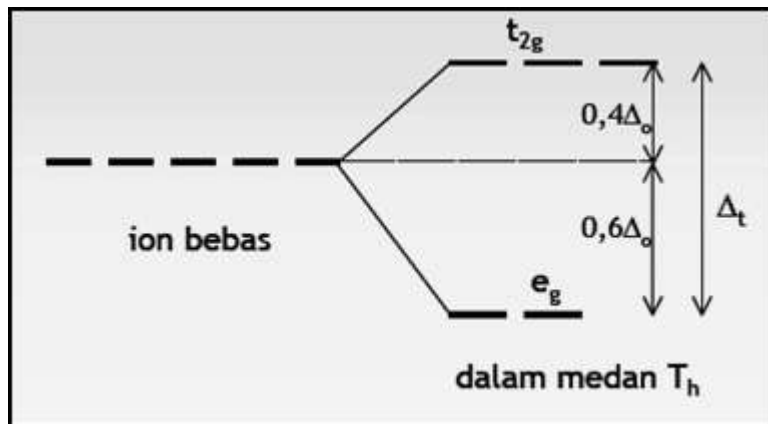
λ (nm)	Warna yang diserap sistem	Warna komplemen
380 - 435	violet (merah kebiruan)	hijau kekuningan
435 - 480	biru	kuning
480 - 490	biru kehijauan	orange (kuning - merah)
490 - 500	hijau kebiruan	merah
500 - 560	hijau	purple (campuran merah dan biru)
560 - 580	hijau kekuningan	violet
580 - 595	kuning	biru
595 - 650	orange	biru kehijauan
650 - 780	merah	hijau kebiruan

Warna yang diabsorpsi tergantung pada Δ , Δ_o besar = cahaya yang diserap berenergi tinggi (λ pendek). Δ_o kecil = cahaya yang diserap berenergi rendah (λ panjang). Besar-kecilnya harga Δ_o tergantung pada jenis ligan dan atom logam pusat.

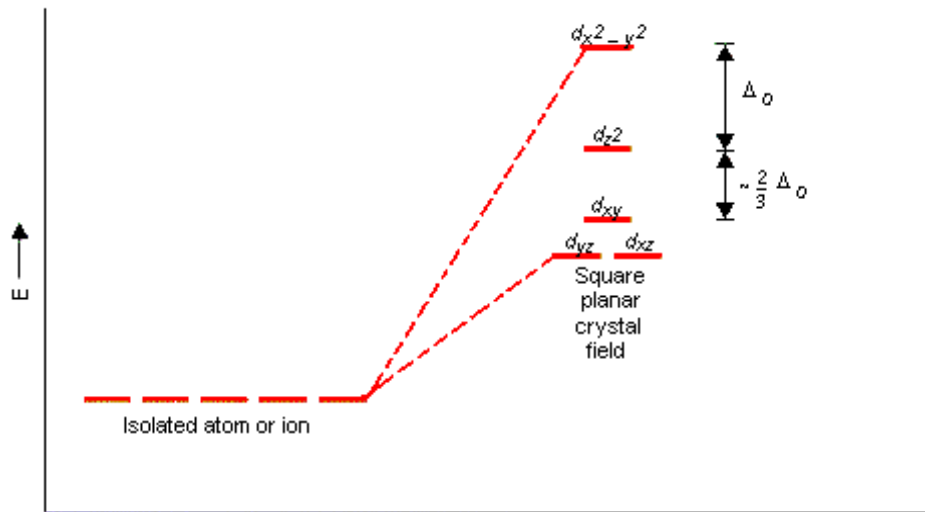


2. Kompleks Tetrahedral dan segiempat planar

Pembelahan tingkat energi pada orbital d akibat pengaruh medan ligan pada kompleks tetrahedral (T_h)

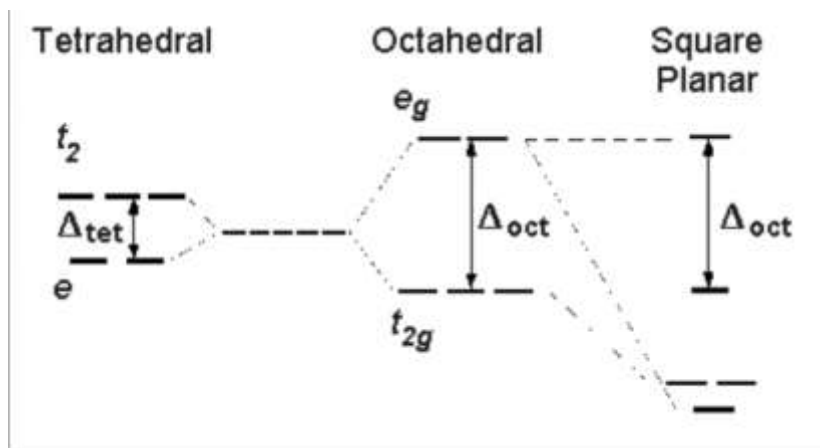


Gambar 7. 12 Pembelahan tingkat energi pada orbital d akibat pengaruh medan ligan kompleks tetrahedral



Gambar 7. 13 Pembelahan tingkat energi pada orbital d akibat pengaruh medan ligan kompleks segiempat planar

Berikut ini perbandingan pembelahan tingkat energi orbital d untuk kompleks tetrahedral, oktahedral dan segiempat planar



Gambar 7. 14 Perbandingan pembelahan tingkat energi orbital d

Kelebihan dan kekurangan teori medan kristal:

- a) Teori medan kristal berhasil menjelaskan secara sederhana peran elektron-*d* pada atom pusat untuk menentukan warna, spektrum elektronik dan momen magnet dari senyawa koordinasi.
- b) Dalam teori medan kristal, ikatan antara ligan dengan atom pusat hanya berasal dari interaksi elektrostatik dan mengabaikan adanya pasangan elektron bebas dari ligan yang disumbangkan kepada atom pusat.
- c) Kestabilan senyawa karbonil, $Mn(CO)_m$, tidak dapat dijelaskan dengan teori medan kristal.

DAFTAR PUSTAKA

- Gary Wulfsberg, (1991). *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*. California : University Science Book.
- Housecroft, C.E & Sharpe (2005). *Inorganic Chemistry*. England: Pearson Education
- Ismunandar. (2006)*Padatan oksida logam. Struktur, sintesis dan sifat-sifatnya*. Bandung:ITB
- Gary L. Miessler, Paul J. Fischer and Donald A. Tarr . (2008). *Inorganic Chemistry*. USA: Pearson education
- Shriver, D.F, Atkins,P.W & Langford,C.H. (1996). *Inorganic Chemistry 2nd ed.*. Tokyo : Oxford University Press
- Kristian H,Sugiyarto. (2003). *Kimia Anorganik II*. (Common Text Book). UNY-JICA .Yogyakarta