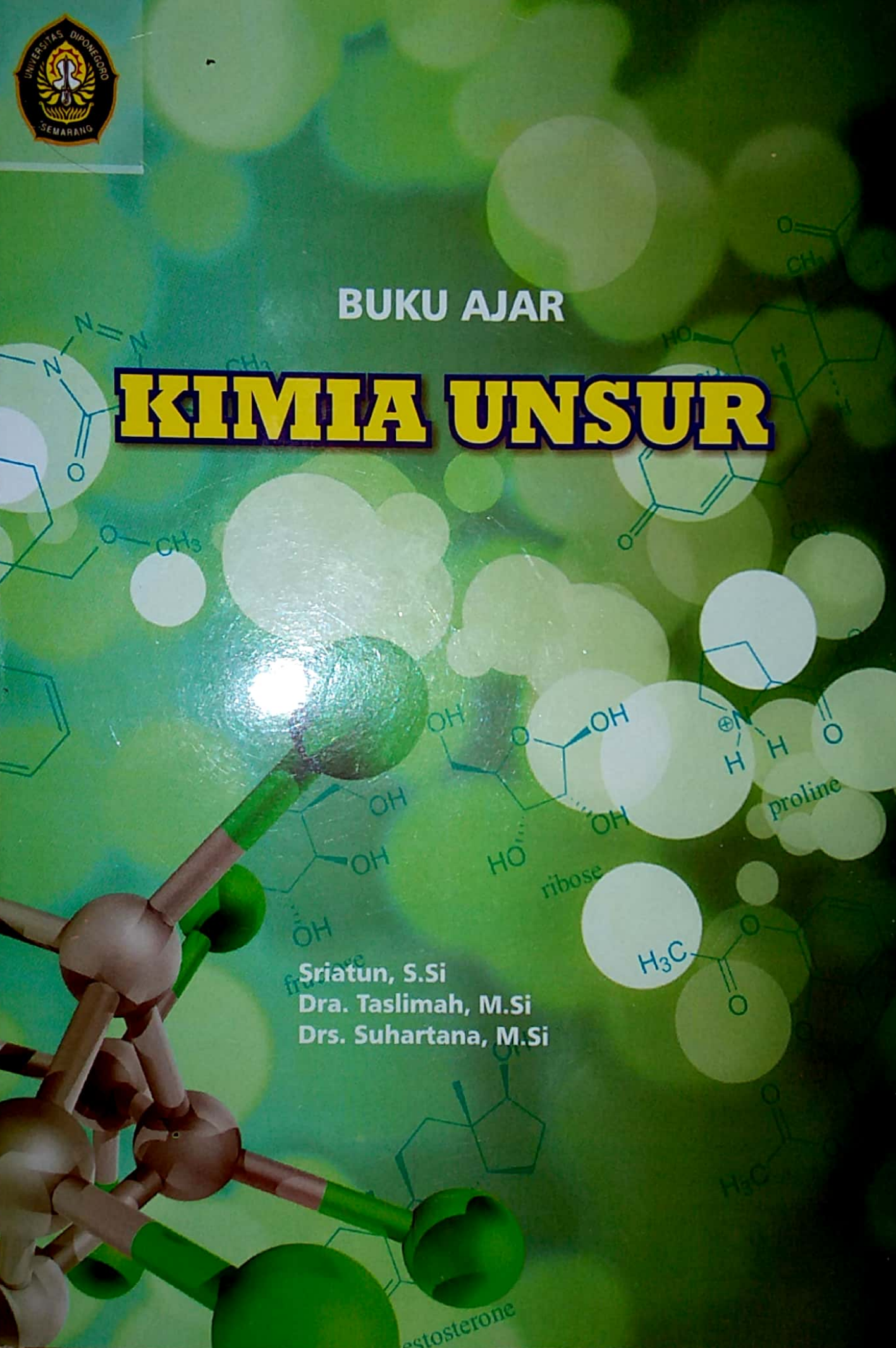




BUKU AJAR

KIMIA UNSUR

Sriatun, S.Si
Dra. Taslimah, M.Si
Drs. Suhartana, M.Si



BAJA TEUK

RUMAH ANAK

BUKU AJAR

KIMIA UNSUR

Sriatun, S.Si
Dra. Taslimah, M.Si
Drs. Suhartana, M.Si

UPT PENYERTAAN UNDP
No. Defl. : 388/KI / BSM / 2020
Tgl. : 26/10/2020



LEMBAGA PENGEMBANGAN DAN PENJAMINAN MUTU PENDIDIKAN
UNIVERSITAS DIPONEGORO
SEMARANG
2012

BUKU AJAR

KIMIA UNSUR

Sriatun, S.Si

Dra. Taslimah, M.Si

Drs. Suhartana, M.Si

Mata Kuliah	: Kimia Unsur
SKS	: 3
Semester	: 1
Program Studi	: Kimia
Fakultas	: Sains dan Matematika



Diterbitkan oleh :
UPT UNDIP Press Semarang
Jl. Imam Barjo, SH No. 1 Semarang

ISBN : 978-602-097-309-8

Cetakan I : 2012

Dicetak oleh :

CV. Lestari Mediakreatif

Jl. Poncowolo Barat VI / 570 Semarang

Telp. (024) 70100214

e-mail : agsy.mediakreatif@gmail.com

Layout & desain cover : Agung Sunaryanto

Hak cipta dilindungi Undang-Undang

Dilarang mencetak dan menerbitkan sebagian atau seluruh isi buku ini dengan cara dan dalam bentuk apapun tanpa seijin penulis dan penerbit.

KATA PENGANTAR

Kimia unsur merupakan bagian dari mata kuliah wajib yang harus diikuti oleh mahasiswa Jurusan Kimia pada semester I. Sesuai dengan namanya, mahasiswa pada tahun pertama mulai dikenalkan dengan unsur-unsur yang terjadi di alam maupun unsur buatan sebagaimana yang terdapat pada tabel periodik unsur.

Pembelajaran mata kuliah kimia unsur meliputi diskripsi tentang kelimpahan dan keberadaan unsur di kerak bumi terutama unsur-unsur yang terjadi secara alamiah, cara preparasi, isolasi dan kegunaannya. Selain itu juga diberikan diskripsi sifat-sifat unsur serta senyawaan penting yang terbentuk.

Untuk meningkatkan kualitas proses belajar mengajar di lingkungan Departemen Kimia khususnya, maka disusunlah buku ajar kimia unsur ini. Buku ajar ini berisikan substansi sesuai dengan rambu-rambu silabus mata kuliah kimia unsur dan dilengkapi dengan soal-soal. Dengan adanya buku ajar ini diharapkan mahasiswa lebih mudah memahami materi.

Kami menyadari sepenuhnya, bahwa apa yang kami susun dalam Buku Ajar Kimia Unsur ini masih jauh dari sempurna. Untuk itu kami berharap adanya kritik atau masukan yang membangun. Dalam pengantar ini kami sampaikan rasa terima kasih sebesar-besarnya kepada semua pihak-pihak yang telah membantu dalam penyusunan buku ajar ini.

Semarang, Juni 2012

Penyusun

DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Judul.....	i
Kata pengantar.....	ii
Daftar Isi	iii
Daftar Tabel.....	xii
Tinjauan Mata Kuliah	1
I. Deskripsi singkat	1
II. Relevansi	1
III. Kompetensi.....	1
3.1. Standar Kompetensi.....	1
3.2. Kompetensi Dasar	1
3.3. Indikator	2
I. POKOK BAHASAN I	
KELIMPAHAN UNSUR-UNSUR	3
1.1. Pendahuluan	3
1.1.1. Deskripsi singkat	3
1.1.2. Relevansi	3
1.1.3. Kompetensi.....	3
1.2. Penyajian	3
1.2.1. Uraian	3
1.2.2. Latihan	5
1.3. Penutup	5
1.3.1. Tes Formatif	5
1.3.2. Umpan Balik.....	6
1.3.3. Tindak lanjut.....	6
1.3.4. Rangkuman.....	6
1.3.5. Kunci Jawaban.....	6
DAFTAR PUSTAKA.....	7
I.2. SUB POKOK BAHASAN	
DISTRIBUSI UNSUR DI KERAK BUMI	8
2.1. Pendahuluan	8
2.1.1. Deskripsi singkat	8
2.1.2. Relevansi	8
2.1.3. Kompetensi.....	8

2.2.	Penyajian	8
2.2.1.	Uraian	8
2.2.2.	Latihan	10
2.3.	Penutup	10
2.3.1.	Tes Formatif	10
2.3.2.	Umpan Balik.....	10
2.3.3.	Tindak lanjut.....	11
2.3.4.	Rangkuman.....	11
2.3.5.	Kunci Jawaban.....	11
	DAFTAR PUSTAKA.....	12
I.3.	SUB POKOK BAHASAN	
	KEBERADAAN LOGAM DI ALAM	13
3.1.	Pendahuluan	13
3.1.1.	Deskripsi singkat	13
3.1.2.	Relevansi	13
3.1.3.	Kompetensi.....	13
3.2.	Penyajian	13
3.2.1.	Uraian	13
3.2.2.	Latihan	14
3.3.	Penutup	14
3.3.1.	Tes Formatif	14
3.3.2.	Umpan Balik.....	15
3.3.3.	Tindak lanjut.....	15
3.3.4.	Rangkuman.....	15
3.3.5.	Kunci Jawaban.....	16
	DAFTAR PUSTAKA	16
II.	POKOK BAHASAN II	
	UNSUR-UNSUR GOLONGAN 1 DAN 2.....	17
II.1.	SUB POKOK BAHASAN	
	UNSUR HIDROGEN	17
1.1.	Pendahuluan	17
1.1.1.	Deskripsi Singkat.....	17
1.1.2.	Relevansi	17
1.1.3.	Kompetensi.....	17
1.2.	Penyajian	18
1.2.1.	Uraian	18
	A. Keberadaan hidrogen	19
	B. Senyawa Protonik dan Senyawa Hidrida.	19

C. Hidrida-hidrida Garam	19
1.2.2. Latihan-latihan.....	20
1.3. Penutup	21
1.3.1. Test Formatif	21
1.3.2. Umpan Balik.....	21
1.3.3. Tindak lanjut.....	21
1.3.4. Rangkuman.....	22
1.3.5. Kunci Jawaban.....	22
DAFTAR PUSTAKA.....	23
SENARAI.....	24
II.2. SUB POKOK BAHASAN	
LOGAM-LOGAM BEBAS.....	25
2.1. Pendahuluan	25
2.1.1. Deskripsi Singkat.....	25
2.1.2. Relevansi	25
2.1.3. Kompetensi.....	25
2.2. Penyajian	25
2.2.1. Uraian	25
A. Unsur-Unsur Alkali (Golongan 1)	26
B. Unsur-unsur Alkali Tanah (Golongan 2).....	32
2.2.2. Latihan-latihan.....	42
2.3. Penutup	42
2.3.1. Test Formatif	42
2.3.2. Umpan Balik.....	42
2.3.3. Tindak lanjut.....	43
2.3.4. Rangkuman.....	43
2.3.5. Kunci jawaban	44
DAFTAR PUSTAKA.....	44
SENARAI.....	45
III. POKOK BAHASAN III	
UNSUR-UNSUR GOLONGAN 13 DAN 14.....	47
III.1. SUB POKOK BAHASAN	
UNSUR-UNSUR GOLONGAN 13	47
1.1. Pendahuluan	47
1.1.1. Deskripsi Singkat.....	47
1.1.2. Relevansi	47
1.1.3. Kompetensi.....	47
1.2. Penyajian	48

1.2.1.	Uraian	48
	A. Sifat-sifat fisik unsur golongan 13.....	49
	B. Boron	50
	C. Unsur-unsur Al, Ga, In dan Tl.....	54
1.2.2.	Latihan-latihan.....	59
1.3.	Penutup	59
1.3.1.	Test Formatif	59
1.3.2.	Umpan Balik.....	59
1.3.3.	Tindak lanjut.....	60
1.3.4.	Rangkuman.....	60
1.3.5.	Kunci Jawaban.....	61
	DAFTAR PUSTAKA.....	62
III.2.	SUB POKOK BAHASAN	
	UNSUR-UNSUR GOLONGAN 14	63
2.1.	Pendahuluan	63
2.1.1.	Deskripsi Singkat.....	63
2.1.2.	Relevansi	63
2.1.3.	Kompetensi.....	63
2.2.	Penyajian	63
2.2.1.	Uraian	63
	A. Sifat-sifat umum golongan 14	63
	B. Karbon	65
	B.1. Senyawa Biner dan Terner dari karbon	66
	B.2. Halida-halida karbon	67
	B.3. Oksida-oksida Karbon	68
	C. UNSUR-UNSUR Si, Ge,Sn DAN Pb.....	69
	C.1. Keberadaan, isolasi dan sifat-sifatnya	69
	C.2. Senyawa-senyawa biner dan terner	70
	C.3. Senyawa-senyawa halida.....	72
	C.4. Oksida-oksida	72
	C.5. Garam-garam silikat	75
	C.6. Polimer silikon.....	76
	D. METALOID: BORON, SILIKON DAN GERMANIUM	77
2.2.2.	Latihan-latihan.....	78
2.3.	Penutup	78
2.3.1.	Test Formatif	78
2.3.2.	Umpan Balik.....	78
2.3.3.	Tindak lanjut.....	78
2.3.4.	Rangkuman.....	79

2.3.5. Kunci Jawaban.....	79
DAFTAR PUSTAKA.....	80

IV. POKOK BAHASAN IV	
UNSUR-UNSUR GOLONGAN 15,16,17,18	81
IV.1. SUB POKOK BAHASAN	
SIFAT-SIFAT UNSUR GOLONGAN 15,16,17,18.....	81
1.1. Pendahuluan	81
1.1.1. Deskripsi Singkat.....	81
1.1.2. Relevansi	81
1.1.3. Kompetensi.....	81
1.2. Penyajian	82
1.2.1. Uraian	82
A. Unsur golongan fosfor (golongan 15)	82
B. Unsur golongan sulfur/ belerang (golongan 16).....	83
C. Unsur golongan halogen (golongan 17)	84
D. Unsur gas mulia (golongan 18)	86
1.2.2. Latihan-latihan.....	87
1.3. Penutup	88
1.3.1. Test Formatif	88
1.3.2. Umpan Balik.....	88
1.3.3. Tindak lanjut.....	88
1.3.4. Rangkuman.....	89
1.3.5. Kunci Jawaban.....	90
IV.2. SUB POKOK BAHASAN	
PREPARASI DAN PENGGUNAAN UNSUR-UNSUR GOLONGAN	
15,16,17,18	91
2.1. Pendahuluan	91
2.1.1. Deskripsi Singkat.....	91
2.1.2. Relevansi	91
2.1.3. Kompetensi.....	91
2.2. Penyajian	91
2.2.1. Uraian	91
A. Unsur golongan fosfor (golongan 15)	93
B. Unsur golongan sulfur (golongan 16).....	96
C. Unsur golongan halogen (golongan 17)	98
D. Unsur golongan gas mulia (golongan 18).....	99
2.2.2. Latihan-latihan.....	99
2.3. Penutup	99
2.3.1. Test Formatif	99
2.3.2. Umpan Balik.....	100
2.3.3. Tindak lanjut.....	100

2.3.4.	Rangkuman.....	100
2.3.5.	Kunci Jawaban.....	101
	DAFTAR PUSTAKA.....	102
V.	POKOK BAHASAN V	
	UNSUR-UNSUR GOLONGAN TRANSISI	103
V.1.	SUB POKOK BAHASAN	
	SIFAT-SIFAT UNSUR GOLONGAN TRANSISI.....	103
1.1.	Pendahuluan	103
1.1.1.	Deskripsi Singkat.....	103
1.1.2.	Relevansi	103
1.1.3.	Kompetensi.....	103
1.2.	Penyajian	104
1.2.1.	Uraian	104
	A. Sifat-sifat Unsur Transisi.....	104
	B. KECENDERUNGAN KEADAAN OKSIDASI UNSUR TRANSISI	
	104
	C. Perbedaan antara unsur-unsur 3d, 4d, 5d.....	107
1.2.2.	Latihan-latihan.....	109
1.3.	Penutup	109
1.3.1.	Test Formatif	109
1.3.2.	Umpan Balik.....	109
1.3.3.	Tindak lanjut.....	110
1.3.4.	Rangkuman.....	110
1.3.5.	Kunci Jawaban.....	111
	DAFTAR PUSTAKA.....	112
V.2.	SUB POKOK BAHASAN	
	KEBERADAAN, KELIMPAHAN, ISOLASI DAN PENGGUNAAN	
	UNSUR	
	TRANSISI.....	113
2.1.	Pendahuluan	113
2.1.1.	Deskripsi Singkat.....	113
2.1.2.	Relevansi	113
2.1.3.	Kompetensi.....	113
2.2.	Penyajian	113
2.2.1.	Uraian	113
	A. Group Skandium.....	115
	B. Group Titanium	117
	C. Group Vanadium	119

D. Group Kromium	121
E. Group Mangann	123
F. Group Besi	126
G. Group Kobalt	128
H. Group Nikel	130
I. Group Tembaga	132
J. Group Seng (Seng Zn, kadmium Cd, air raksa Hg)	136
K. Senyawa Koordinasi dan Ion Kompleks	139
2.2.2. Latihan-latihan	140
2.3. Penutup	140
2.3.1. Test Formatif	140
2.3.2. Umpan Balik	140
2.3.3. Tindak lanjut	141
2.3.4. Rangkuman	141
2.3.5. Kunci Jawaban	143
DAFTAR PUSTAKA	144

IV. POKOK BAHASAN VI

UNSUR-UNSUR LANTANIDA, AKTINIDA DAN TRANSAKTINIDA

.....	145
VI.1. SUB POKOK BAHASAN	
UNSUR-UNSUR LANTANIDA	145
1.1. Pendahuluan	145
1.1.1. Deskripsi Singkat	145
1.1.2. Relevansi	145
1.1.3. Kompetensi	145
1.2. Penyajian	146
1.2.1. Uraian	146
A. Kelimpahan, Keberadaan Unsur Lantanida	146
B. Isolasi Unsur Lantanida	147
C. Sifat-sifat dan Kecenderungan antar Unsur Lantanida	150
C.1. Energi ionisasi dan keadaan oksidasi	151
C.2. Efek Ukuran	152
D. KONTRAKSI LANTANIDA	153
E. KIMIAWI LANTANIDA	154
1.2.2. Latihan-latihan	155
1.3. Penutup	156
1.3.1. Test Formatif	156
1.3.2. Umpan Balik	156

1.3.3.	Tindak lanjut.....	156
1.3.4.	Rangkuman.....	157
1.3.5.	Kunci Jawaban.....	157
	DAFTAR PUSTAKA.....	158

VI.2. SUB POKOK BAHASAN	
UNSUR-UNSUR AKTINIDA.....	159
2.1. Pendahuluan	159
2.1.1. Deskripsi Singkat.....	159
2.1.2. Relevansi	159
2.1.3. Kompetensi.....	159
2.2. Penyajian	159
2.2.1. Uraian	159
A. Keberadaan unsur aktinida	159
B. Preparasi dan isolasi unsur-unsur aktinida	160
C. Sifat-sifat umum	160
D. KIMIAWI UMUM AKTINIDA.....	162
D.1. Logam-logamnya.....	163
D.2. Tingkat Oksidasi.....	163
D.3. Ion-ion diokso MO_2^+ , MO_2^{2+}	164
E. UNSUR-UNSUR AKTINIUM.....	165
F. Unsur-unsur yang mengikuti Amerisium	169
2.2.2. Latihan-latihan.....	170
2.3. Penutup	170
2.3.1. Test Formatif	170
2.3.2. Umpan Balik.....	170
2.3.3. Tindak lanjut.....	171
2.3.4. Rangkuman.....	171
2.3.5. Kunci Jawaban.....	171
DAFTAR PUSTAKA.....	172

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1	Tabel Kelimpahan unsur di alam.....	4
Tabel 1.2	Komposisi kimia kerak bumi.....	9
Tabel 2.1	Sifat fisik unsur alkali (golongan 1)	28
Tabel 2.2	Beberapa Sifat-sifat Alkali Tanah (golongan 2)	33
Tabel 3.1	Sifat-sifat fisik unsur golongan 13.....	49
Tabel 3.2	Berbagai batu mulia dan campuran oksida	56
Tabel 3.3	Beberapa sifat unsur-unsur golongan 14	64
Tabel 4.1	Sifat fisik unsur N, P, As, Sb dan Bi	83
Tabel 4.2	Sifat fisik dari unsur oksigen, sulfur, selenium, tellurium dan polonium	84
Tabel 4.3.	Beberapa sifat fisik dan kimia dari unsur-unsur halogen	86
Tabel 4.4	Sifat fisik dari unsur-unsur gas mulia.	87
Tabel 5.1	Tabel senyawaan biner fluorida dan oksida yang lazim dari unsur-unsur transisi deret pertama.....	105
Tabel 5.2	Tabel volt-ekivalen sebagai fungsi tingkat oksidasi unsur-unsur 3d (V).....	107
Tabel 5.3	Kelimpahan unsur transisi di kerak bumi	109
Tabel 5.4	Kelimpahan dan kegunaan utama unsur-unsur blok d untuk kepentingan komersial	114
Tabel 6.1	Kelimpahan unsur-unsur lantanida di kerak bumi dan jumlah isotop	146
Tabel 6.2	Jumlah inti stabil dengan jumlah neutron genap dan ganjil	147
Tabel 6.3	Sifat-sifat unsur lantanida.....	151
Tabel 6.4.	Jari-jari ionik Sc^{3+} , Y^{3+} dan La^{3+} serta ion-ion Ln^{3+} (Ao)	154
Tabel 6.5	Jari-jari kovalen unsur-unsur transisi (Ao).....	154
Tabel 6.6	Beberapa sifat aktinida	161
Tabel 6.7	Keadaan oksidasi unsur-unsur aktinida	162

TINJAUAN MATA KULIAH

I. Deskripsi singkat

Matakuliah Kimia Unsur merupakan Matakuliah Keilmuan dan Keterampilan (MKK) yang mempelajari unsur-unsur yang terdapat pada sistim periodik meliputi kelimpahan dan distribusi dan keberadaannya di alam. Selain itu juga mempelajari tentang sifat-sifat, cara preparasi, isolasi dan kegunaan unsur atau senyawa bentukannya untuk unsur-unsur golongan 1-2, golongan 13-14, golongan 15-18, golongan transisi dan golongan lantanida, aktinida.

II. Relevansi

Pemahaman tentang kelimpahan, distribusi dan keberadaan unsur-unsur di alam penting kaitannya dengan kemudahan untuk mendapatkan unsur/senyawa tersebut yang dapat dirasionalisasi berdasarkan sifat-sifat masing-masing unsur. Penguasaan materi ini sangat diperlukan untuk mempelajari struktur senyawa dan reaktivitasnya.

III. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan penggolongan unsur-unsur di alam, sifat-sifat unsur, cara membuat dan mendapatkan unsur tersebut dari campuran serta dapat menyebutkan kegunaan unsur atau senyawanya dalam kehidupan sehari-hari.

2. Kompetensi Dasar

- a. Dapat menerangkan distribusi unsur dan tipe-tipe logam di alam.
- b. Dapat menjelaskan unsur anggota golongan 1 – 2, 13-14, 15-18, transisi, lantanida, aktinida dan transaktinida meliputi sifat-sifatnya, prosedur isolasi, cara membuat dan kegunaannya
- c. Menguraikan variasi norma golongan unsur Li, Be dan Mg; hubungan unsur B, Si dan Ge

3. Indikator

- a. Menyebutkan distribusi kelimpahan unsur
- b. Menyebutkan tipe-tipe logam berdasarkan pengelompokan Huline
- c. Menyebutkan unsur-unsur anggota sistem periodik unsur
- d. Menyebutkan kecenderungan sifat fisika dan kimia tiap golongan.
- e. Menguraikan prosedur isolasi dan preparasi tiap unsur atau golongan dalam sistem periodik unsur
- f. Menjelaskan kegunaan unsur/senyawanya
- g. Menguraikan hubungan unsur Li, Be dan Mg; B, Si dan Ge

I

POKOK BAHASAN I KELIMPAHAN UNSUR-UNSUR

1.1. PENDAHULUAN

1.1.1. Deskripsi singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang kelimpahan unsur-unsur beserta kecenderungannya di alam.

1.1.2. Relevansi

Dengan memahami kelimpahan unsur-unsur di alam akan memudahkan dalam mempelajari sifat-sifat unsur tersebut serta memprediksi keberadaannya di alam.

1.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan kelimpahan masing-masing unsur di alam

2. Kompetensi Dasar

- a. Dapat menerangkan definisi kelimpahan, kecenderungan kelimpahan
- b. Dapat menjelaskan definisi isotop
- c. Dapat menyebutkan isotop-isotop tiap unsur

1.2. PENYAJIAN

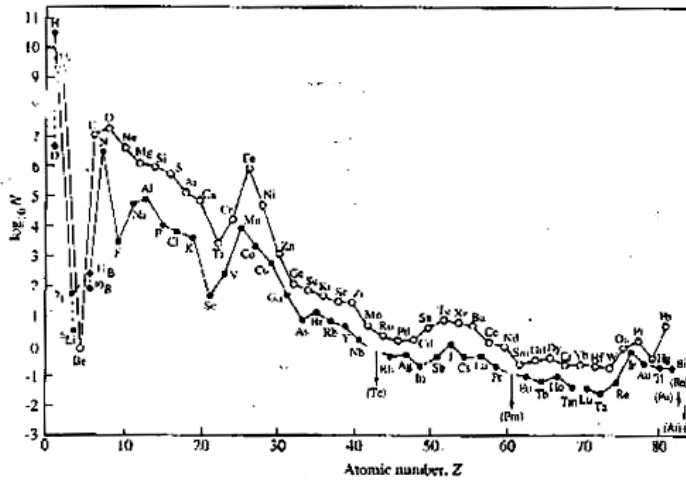
1.2.1. Uraian

Sampai saat ini terdapat 108 unsur yang telah dikenal, 90 unsur diantaranya terjadi secara alami yaitu 92 unsur pertama di luar Technetium (Tc) dan Promethium (Pm). Unsur-unsur ringan yang mempunyai nomor atom sampai dengan 83 mempunyai satu atau lebih isotop. Dapat dikatakan bahwa belum pernah ada isotop stabil yang mempunyai lebih dari 83 proton yang telah teridentifikasi.

Kelimpahan unsur-unsur sangat bervariasi artinya besarnya kelimpahan antara satu unsur dengan yang lain tidak sama. Kelimpahan unsur dapat dilihat pada tabel 1.1, sedangkan kecenderungan kelimpahan unsur-unsur disajikan pada gambar 1.1.

Tabel 1.1 Tabel Kelimpahan unsur di alam

Unsur	Kelimpahan	Unsur	Kelimpahan	Unsur	Kelimpahan
¹ H	2,24 x 10 ¹⁰	²⁶ Fe	7,08 x 10 ⁵	⁵⁹ Pr	0,102
² He	1,41 x 10 ⁹	²⁷ Co	1,78 x 10 ³	⁶⁰ Nd	0,380
³ Li	0,22	²⁸ Ni	4,27 x 10 ⁴	⁶² Sm	0,12
⁴ Be	0,032	²⁹ Cu	2,57 x 10 ²	⁶³ Eu	0,1
⁵ B	< 2,8	³⁰ Zn	6,31 x 10 ²	⁶⁴ Gd	0,295
⁶ C	9,33 x 10 ⁶	³¹ Ga	14	⁶⁶ Dy	0,257
⁷ N	1,95 x 10 ⁶	³² Ge	70,8	⁶⁸ Er	0,13
⁸ O	1,55 x 10 ⁷	³⁷ Rb	8,91	⁶⁹ Tm	0,041
⁹ F	8,12 x 10 ²	³⁸ Sr	17,8	⁷⁰ Yb	0,2
¹⁰ Ne	8,32 x 10 ⁵	³⁹ Y	2,82	⁷¹ Lu	0,13
¹¹ Na	4,27 x 10 ⁴	⁴⁰ Zr	12,6	⁷² Hf	0,14
¹² Mg	8,91 x 10 ⁵	⁴¹ Nb	1,8	⁷⁴ W	1,1
¹³ Al	7,41 x 10 ⁴	⁴² Mo	3,24	⁷⁵ Re	< 0,01
¹⁴ Si	1,00 x 10 ⁶	⁴⁴ Ru	1,51	⁷⁶ Os	0,11
¹⁵ P	7,08 x 10 ³	⁴⁵ Rh	0,562	⁷⁷ Ir	0,16
¹⁶ S	3,6 x 10 ⁵	⁴⁶ Pd	0,71	⁷⁸ Pt	1,26
¹⁷ Cl	7,1 x 10 ³	⁴⁷ Ag	0,16	⁷⁹ Au	< 0,13
¹⁸ Ar	2,2 x 10 ⁴	⁴⁸ Cd	1,59	⁸⁰ Hg	< 2,8
¹⁹ K	3,24 x 10 ³	⁴⁹ In	1,00	⁸¹ Tl	0,18
²⁰ Ca	5,01 x 10 ⁵	⁵⁰ Sn	2,2	⁸² Pb	1,91
²¹ Sc	24,5	⁵¹ Sb	0,22	⁸³ Bi	< 1,8
²² Ti	2,51 x 10 ³	⁵⁵ Cs	<1,8	⁹⁰ Th	0,035
²³ V	2,34 x 10 ²	⁵⁶ Ba	2,75	⁹² U	< 0,09
²⁴ Cr	1,15 x 10 ⁴	⁵⁷ La	0,302		
²⁵ Mn	5,89 x 10 ³	⁵⁸ Ce	0,794		



Gambar 1.1 Kelimpahan unsur

Pada gambar 1.1 dapat dilihat beberapa hal yaitu:

1. Unsur-unsur dengan nomor atom genap lebih melimpah dibandingkan dengan kelimpahan unsur tetangga dekatnya yang mempunyai nomor atom ganjil.
2. Log N turun secara cepat sampai unsur dengan nomor atom 45, selanjutnya variasi log N lebih kecil.
3. Kelimpahan Lithium, Berilium dan Boron sangat rendah.
4. Kelimpahan unsur-unsur dengan nomor atom 26, 56 dan 78 lebih tinggi dari yang diharapkan menurut pola kurva kecenderungan umum.
5. Kelimpahan Besi (nomor atom 26) adalah sangat tinggi.

1.2.2. Latihan

1. Diskusikan unsur-unsur yang kelimpahannya tertinggi dan terendah!
2. Besi merupakan unsur logam yang kelimpahannya sangat tinggi, mengapa demikian?

1.3. PENUTUP

1.3.1. Tes Formatif

1. Apakah kelimpahan setiap unsur sama?
2. Apa yang dimaksud dengan isotop?

3. Jika dilihat dari grafik kelimpahan, unsur, hidrogen menempati urutan tertinggi, namun mengapa kita lebih mudah menemukan oksigen di lingkungan?

1.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, nomor 1 dan 2 mempunyai bobot 30 point, sedangkan nomor 3 berbobot 40 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

1.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 60% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini. Dosen pengampu siap membantu anda!

1.3.4. Rangkuman

Kelimpahan unsur sangat bervariasi. Unsur-unsur dengan nomor atom genap lebih melimpah dibanding unsur bernomor ganjil. Unsur-unsur yang stabil mempunyai nomor atom kurang dari 83. Unsur dapat mempunyai lebih dari satu isotop.

1.3.5. Kunci Jawaban

1. Kelimpahan unsur –unsur di bumi berbeda satu sama lain.

2. Isotop adalah unsur-unsur yang mempunyai nomor atom sama tapi nomor massanya berbeda misalnya unsur karbon (C), nomor atom atomnya 6 tapi nomor massanya ada 3 yaitu 12,13, dan 14.

DAFTAR PUSTAKA

Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & Hall Inc.

I.2. SUB POKOK BAHASAN DISTRIBUSI UNSUR DI KERAK BUMI

2.1. PENDAHULUAN

2.1.1. Deskripsi singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang distribusi unsur-unsur dan komponen penyusun kerak bumi

2.1.2. Relevansi

Distribusi unsur-unsur di alam sangat erat kaitannya dengan kelimpahan unsur-unsur tersebut di alam.

2.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan distribusi dan komposisi unsur di kerak bumi dalam bentuk senyawanya.

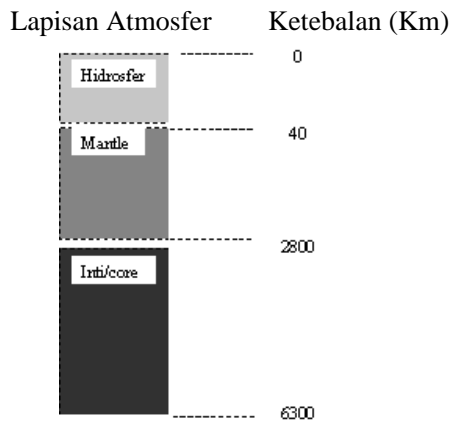
2. Kompetensi Dasar

- a. Dapat menjelaskan pembagian lapisan bumi
- b. Dapat menjelaskan unsur dan senyawa yang menyusun setiap lapisan bumi
- c. Dapat menyebutkan unsur utama penyusun kerak bumi

2.2. PENYAJIAN

2.2.1. Uraian

Bumi dapat digambarkan sebagai suatu bola yang terdiri dari lapisan-lapisan seperti pada gambar 1.2. Lapisan yang paling dalam disebut lapisan inti (*core*) mempunyai ketebalan 3500 Km dari pusat bumi. Sebagian inti diduga merupakan lelehan dan sebagian lain merupakan padatan atau kemungkinan inti terdiri dari dua lapisan lelehan. Komponen utama inti adalah besi dan nikel, hal ini didasarkan pada bukti tak langsung seperti kerapatan, sifat magnet dan gelombang yang ditimbulkan oleh gempa bumi. Inti mengandung lebih dari 30 % dari total massa bumi.



Gambar 1.2 Diagram yang menunjukkan lapisan bumi (tidak diskala)

Lapisan di atas inti adalah mantle dengan ketebalan 2800 Km. Komponen utama penyusun mantle adalah silikon, magnesium, besi dan oksida-oksida lain. Data yang mendukung tentang hal ini diperoleh dari hasil analisis material hasil letusan vulkanik. Mantle merupakan sebagian besar massa bumi yaitu hampir 70 %.

Lapisan paling luar dari bumi adalah kulit atau kerak bumi. Pada lapisan inilah ditemukan banyak jenis unsur. Sebagian permukaan kulit bumi merupakan hidrosfer (permukaan berupa air) yang tersusun dari hidrogen, oksigen dan 3-4 % material terlarut. Kulit bumi kira-kira hanya menyumbang 1 % massa bumi yang terdiri dari oksida-oksida Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na, Fe dan K. Komposisi oksida-oksida tersebut disajikan pada tabel 1.2.

Tabel 1.2 Komposisi kimia kerak bumi

Unsur (% dari atom total)		Unsur oksida (% berat di kerak bumi)	
Unsur	%	Oksida	%
O	46,6	SiO ₂	59,3
Si	27,2	Al ₂ O ₃	15,0
Al	8,13	CaO	7,2
Fe	5,00	FeO	5,6
Ca	3,63	MgO	4,9
Na	2,83	Na ₂ O	2,5
K	2,59	Fe ₂ O ₃	2,4

Mg	2,09	K ₂ O	2,1
Lain-lain	1,9	Lain-lain	1,0

Atmosfer yang menyelimuti bumi terdiri dari gas-gas. Bumi kekurangan hydrogen dan helium.,hal ini disebabkan rendahnya massa molekul H₂ dan He₂. Akibat dari rendahnya massa molekul tersebut adalah densitas dalam fasa uap menjadi rendah sehingga terlepas dari pengaruh gravitasi bumi dan akhirnya masuk dalam ruang bebas.

Kelimpahan besi relatif tinggi, hal ini berkaitan dengan stabilitas isotop ⁵⁶Fe yang sangat tinggi. Fakta menunjukkan bahwa dalam sistim tata surya kita cenderung mempunyai unsur-unsur berat (nomor atom besar) dengan konsentrasi lebih tinggi dibanding alam semesta sebagai keseluruhan yang mengatakan bahwa matahari bukan merupakan bintang generasi pertama tetapi bagian dari siklus pembentukan dan runtuhnya bintang. Atmosfer pada planet-planet raksasa seperti Saturnus dan Yupiter diselimuti oleh gas H₂ dan He₂ dengan konsentrasi lebih tinggi dibanding planet Bumi. Hal ini sesuai dengan meningkatnya gaya gravitasi dan suhu yang lebih rendah pada planet-planet tersebut. Unsur-unsur non logam seperti karbon dan nitrogen juga terdapat pada kedua planet tersebut tetapi dalam keadaan tereduksi, dimana hal ini berkebalikan dengan planet bumi yaitu kedua unsur tersebut berada dalam bentuk oksidasinya.

2.2.2. Latihan

1. Diskusikan, mengapa penyusun utama inti bumi adalah besi dan nikel?
2. Adakah kaitan antara gaya gravitasi dengan distribusi unsur?

2.3. PENUTUP

2.3.1. Tes Formatif

1. Sebutkan unsur-unsur utama komponen penyusun kulit bumi!
2. Gambarkan diagram lapisan bumi dengan bagian-bagiannya!
3. Sebutkan unsur-unsur yang menyusun lapisan mantel!
4. Lapisan bumi yang bagian mana yang disebut dengan kerak bumi?
5. Mengapa atmosfer lebih kaya hidrogen dan helium?

2.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, setiap nomor berbobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

90% -100% : baik sekali

80% -89% : baik

70% -79% : cukup

60% -69% : kurang

0% -59% : gagal

2.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 60% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini. Dosen pengampu siap membantu anda!

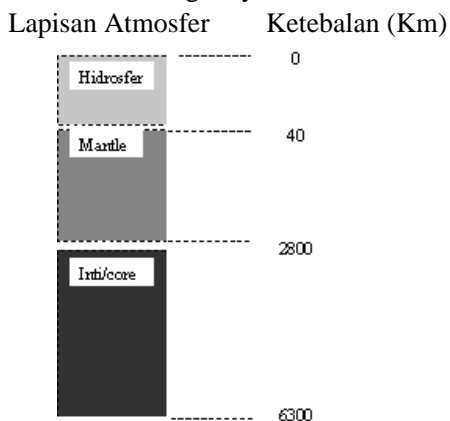
2.3.4. Rangkuman

Bumi terdiri dari tiga lapisan yaitu inti (core), mantel dan hidrosfer. Lapisan yang paling tebal adalah lapisan inti dan merupakan 30% dari massa bumi. Lapisan yang lebih tipis adalah mantel, mengandung sekitar 70% massa bumi. Dan paling tipis adalah lapisan hidrosfer yang merupakan lapisan terluar bumi dan menyumbang sekitar 1% dari massa bumi.. Pada lapisan inilah ditemukan banyak jenis unsur. Sebagian permukaan kulit bumi merupakan hidrosfer (permukaan berupa air) yang tersusun dari hidrogen, oksigen dan 3-4 % material terlarut.

2.3.5. Kunci Jawaban

1. Unsur-unsur utama penyusun kulit bumi/hidrosfer adalah SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO , MgO , Na_2O , Fe_2O_3 , K_2O .

2. Lapisan bumi terdiri dari 3 bagian yaitu:



3. Unsur utama penyusun mantel adalah senyawaan oksida dari Si, Mg dan Fe.
4. Lapisan bumi yang disebut sebagai kerak bumi adalah bagian hidrosfer atau lapisan terluar.
5. Atmosfer lebih kaya gas hydrogen dan helium karena rendahnya massa molekul kedua gas tersebut sehingga lepas dari pengaruh gaya gravitas bumi.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & Hall Inc.

I.3. SUB POKOK BAHASAN KEBERADAAN LOGAM DI ALAM

3.1. Pendahuluan

3.1.1. Deskripsi singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang tipe-tipe unsur yang berupa logam di alam.

3.1.2. Relevansi

Dengan memahami tipe-tipe logam memudahkan dalam mengelompokkan dan memprediksi sifat-sifat logam tersebut.

3.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan keberadaan logam di alam.

2. Kompetensi Dasar

- a. Dapat menerangkan logam sebagai mineral dan bijih.
- b. Dapat menyebutkan logam-logam tipe logam I, II, III, IV dan V dan senyawanya
- c. Dapat menyebutkan karakter logam tipe I, II, III, IV dan V

3.2. PENYAJIAN

3.2.1. Uraian

Semua logam kecuali logam-logam yang sangat tidak reaktif seperti logam mulia, perak, emas dan platina terdapat di alam dalam bentuk senyawanya yang stabil, di samping itu selalu terdapat bersama-sama dengan bahan yang mengandung silikon yang disebut *gangue*. Campuran tersebut disebut sebagai mineral *dari logam*. Jika mineral yang didapat mengandung unsur komersial yang dapat diekstraksi maka disebut *bijih dari logam*. Jadi tidak semua mineral merupakan bijih tetapi semua bijih adalah mineral.

Berdasarkan keberadaan logam-logam di alam, Huline mengklasifikasikan logam-logam dalam tabel periodik menjadi lima tipe.

1. Logam-logam tipe I

Logam-logam yang termasuk tipe ini adalah unsur-unsur golongan ns^1 dan berilium yang sangat elektropositif dan mempunyai potensial reduksi standart negatif tinggi.

Keberadaan logam-logam tersebut di alam adalah sebagai garam-garam yang mudah larut seperti klorida, karbonat dan sulfat.

2. Logam-logam tipe II

Logam-logam tipe ini meliputi logam-logam alkali tanah dengan konfigurasi elektron ns^2 . Keberadaan unsur-unsur ini di alam adalah sebagai garam-garam karbonat dan sulfat yang tidak mudah larut kecuali $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

3. Logam-logam tipe III

Logam-logam tipe III terdiri dari unsur-unsur dengan konfigurasi $ns^2 np^1, d^1, d^2$ dan d^3 , krom dan mangan. Unsur-unsur tersebut elektropositif meskipun lebih rendah dari logam-logam tipe I dan II. Unsur-unsur dengan orbital d yang belum terisi dapat menggunakan orbital tersebut untuk membentuk ikatan π . Oleh karena itu logam-logam tersebut eksis terutama sebagai oksida-oksida dan oksida-oksida campuran.

4. Logam-logam tipe IV

Logam-logam dari tipe ini terdapat di alam sebagai sulfida. Logam tipe ini mempunyai orbital d yang telah terisi elektron yang dapat digunakan untuk membentuk ikatan d-p- π dengan atom sulfur. Oleh karena itu logam-logam dari tipe IV ini terutama berada sebagai sulfida dan jarang sebagai oksida-oksidasnya. Logam-logam yang termasuk tipe ini adalah Mo, Fe, Co, Ni, Cu, Ag dan logam-logam blok p.

5. Logam-logam Tipe V

Di alam terdapat logam-logam yang tidak reaktif berupa unsur-unsur bebas. Karena potensial oksidasinya yang rendah dan senyawa-senyawa oksida dan sulfurnya tidak stabil maka logam-logam dari tipe ini tidak mempunyai senyawa stabil di alam.

3.2.2. Latihan

1. Diskusikan, mengapa umumnya logam ditemukan sebagai senyawa yang stabil!
2. Di alam juga ditemukan beberapa logam sebagai unsur bebas. Mengapa demikian?

3.3. PENUTUP

3.3.1. Tes Formatif

1. Berikan contoh logam-logam yang keberadaannya di alam sebagai garam-garam yang tidak mudah larut!
2. Sebutkan unsur-unsur yang termasuk logam yang tidak reaktif!
3. Mengapa logam tipe IV umumnya ditemukan sebagai senyawaan sulfida?
4. Apa yang dimaksud dengan bijih?
5. Di alam kita mudah menemukan senyawaan kalsium karbonat, logam termasuk tipe berapa?

3.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, setiap nomor berbobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

3.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 60% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini. Dosen pengampu siap membantu anda!

3.3.4. Rangkuman

Umumnya logam bersifat reaktif sehingga sering ditemukan sebagai senyawa. Kadang-kadang beberapa senyawa logam bergabung membentuk campuran yang disebut sebagai mineral, jika mengandung silikon disebut gangue. Jika mineral mengandung logam yang dapat dieksplorasi secara komersial maka disebut bijih.

Berdasarkan pengelompokan oleh Hurler, logam-logam reaktif dikelompokkan ke dalam tipe I, II, III dan IV.

Ada beberapa logam yang tidak reaktif sehingga ditemukan sebagai unsur bebas, seperti logam-logam mulia. Kelompok logam ini menurut Hurler merupakan logam tipe V.

3.3.5. Kunci Jawaban

1. Contoh garam-garam yang tidak mudah larut adalah $MgSO_4$, $MgCO_3$, $CaSO_4$.
2. Logam tidak reaktif adalah Au, Pt
3. 3. Karena mempunyai orbital d yang telah terisi elektron yang dapat digunakan untuk membentuk ikatan d-p- π dengan atom sulfur.
4. Bijih adalah mineral yang dapat dieksplorasi secara komersial.
5. Tipe II

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, New York.
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & Hall Inc.

II

POKOK BAHASAN II UNSUR-UNSUR GOLONGAN 1 DAN 2

II.1. SUB POKOK BAHASAN UNSUR HIDROGEN

1.1. Pendahuluan

1.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang keberadaan hidrogen di alam, tingkat oksidasi hidrogen dalam senyawa protonik dan senyawa hidrida serta pembentukan garam hidrida.

1.1.2. Relevansi

Penguasaan tentang sub pokok bahasan ini akan memberikan pemahaman tentang sifat kimia dari hidrogen baik sebagai H^+ maupun H^- yang nantinya berkontribusi pada pembelajaran tentang reaktivitas senyawa pada materi reaksi senyawa anorganik. Hidrogen pada senyawa protonik sangat penting untuk kajian reaksi asam basa dan pelarutan karena hidrogen/proton terlibat dalam proses tersebut. Pengetahuan tentang cara membuat/produksi gas hidrogen juga sangat membantu dalam riset sel bahan bakar.

1.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan keberadaan hidrogen di alam, tingkat oksidasi hidrogen pada senyawa dan cara pembentukan garam hidrida

2. Kompetensi Dasar

- Menjelaskan tipe-tipe isotop hidrogen
- Menerangkan keberadaan gas hidrogen di alam
- Mendefinisikan pengertian senyawa-senyawa protonik
- Mendefinisikan pengertian senyawa-senyawa hidrida

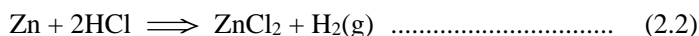
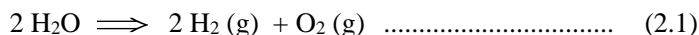
- e. Menjelaskan cara produksi gas hidrogen, pembuatan garam alkali hidrida dan alkali tanah hidrida

1.2. PENYAJIAN

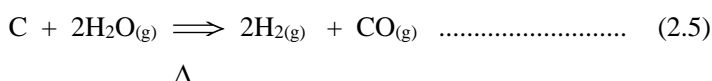
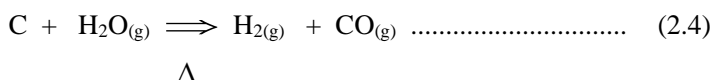
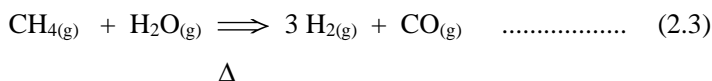
1.2.1. Uraian

A. Keberadaan hidrogen

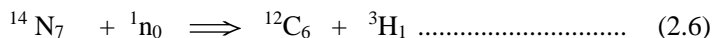
Keberadaan hidrogen di bumi umumnya mempunyai tingkat oksidasi +1 atau H^+ , seperti dalam senyawa H_2O atau dalam senyawa hidroksidanya. Hidrogen dapat diperoleh sebagai unsur bebasnya yaitu H_2 dengan cara reduksi elektrolitik atau reaksi kimia. Dalam skala laboratorium H_2 dibuat dengan elektrolisa air (persamaan 2.1) atau melalui reaksi logam-logam aktif dengan asam (persamaan 2.2), namun proses ini lebih mahal karena ketersediaan hidrogen di alam paling melimpah yaitu $2,24 \times 10^{10}$.



Dalam skala industri H_2 dibuat dengan cara reaksi pada suhu tinggi antara uap dengan hidrokarbon seperti metana atau dengan batubara, selanjutnya H_2 digunakan untuk mensintesis amonia dan sebagai bahan bakar.



Di alam telah diketahui terdapat tiga isotop hidrogen yaitu 1H (protium, 99,98%), 2H atau D (deuterium, 0,016%) dan 3H atau T (tritium, $10^{-16}\%$). Tritium bersifat radioaktif, mengalami peluruhan dengan memancarkan β dengan umur paro 12,3 tahun, keberadaan tritium di alam sebagai hasil reaksi inti.



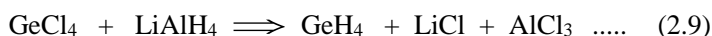
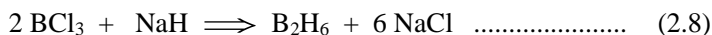
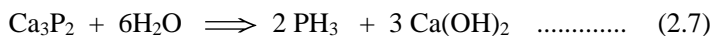
Adanya penggantian atom H dengan isotopnya yang lebih berat akan merubah sifat-sifat kimia dari senyawa. Sebagai contoh adalah tetapan auto protolisis D_2O pada suhu ruang adalah $3 \cdot 10^{-15}$ (kira-kira tiga kali lebih rendah dari tetapan autoprotolisis air normal) dan tetapan dielektrik D_2O kira-kira 2% lebih rendah dibanding air normal. Hidrida-hidrida dari isotop yang berbeda mempunyai sifat fisik yang cukup berbeda misal titik didih dari H_2 , D_2 , T_2 masing-masing adalah 20,4 ; 23,7 dan 25 K.

Ada enam kombinasi senyawa diatomik yang telah dikenal yakni H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT dan DT . Diprotium (H_2) terdapat dalam salah satu dari dua bentuk isomer *orto* atau *para*, keduanya berbeda dalam arah spin inti dari atom-atom yang terikat sejajar atau berlawanan satu sama lain. Keseimbangan campuran tercapai mendekati 100% isomer *para* pada suhu mendekati nol absolut, sedang pada suhu ruangan distribusi rasio teoritik 3 ; 1 *orto* terhadap *para*. Interkonversi *orto-para* dikatalisis oleh bahan-bahan paramagnetik sehingga kedua bentuk tersebut dapat dipisahkan secara kromatografi.

B. Senyawa Protonik dan Senyawa Hidrida.

Hidrogen dapat membentuk senyawa-senyawa yang stabil dengan setiap unsur dalam tabel periodik kecuali unsur-unsur golongan 18. Elektronegatifitas hidrogen mendekati rata-rata yaitu sekitar 2,2 dari skala 0,7 – 4, sehingga keadaan oksidasi positif atau negatif dimungkinkan. Bilangan oksidasi H umumnya +1 jika terikat unsur non logam dan –1 jika terikat pada logam. Bila dalam suatu senyawa hidrogen dalam keadaan oksidasi +1 disebut protonik misal HCl, sedang bila hidrogen dalam keadaan oksidasi –1 disebut hidrida. Unsur non logam dan metalloid seperti C, P, As dan Ge mempunyai elektronegatifitas yang mendekati elektronegatifitas H, hidrida-hidrida unsur tersebut tidak termasuk asam atau basa kecuali di bawah kondisi tertentu yang dibuat.

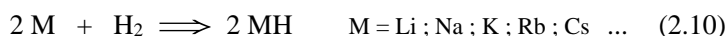
Pembuatan senyawa hidrogen dengan unsur non logam atau metalloid biasanya melibatkan air atau reagen hidrida.



C. Hidrida-hidrida Garam

Senyawa-senyawa biner dimana hidrogen terikat pada unsur-unsur golongan 1 dan 2 kecuali berilium disebut sebagai hidrida-hidrida garam. Garam yang terbentuk memenuhi untuk model ikatan ionik meskipun energi kisi eksperimentalnya kurang dari yang diramalkan. Senyawa-senyawa tersebut kurang stabil secara termal dibandingkan dengan senyawa halidanya yang sesuai, dengan pengecualian LiH terurai menjadi unsur bebasnya dibawah titik lelehnya.

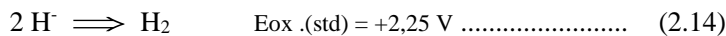
Pembuatan hidrida garam paling baik dibuat dengan penggabungan langsung pada suhu 300° C atau lebih.



Hidrida-hidrida garam adalah basa Bronsted yang kuat dan merupakan agen pereduksi (reduktor).



Ion hidrida adalah agen pereduksi yang sangat kuat dengan potensial oksidasi +2,25 V dalam air.



Sifat kimia utama dari H adalah nukleofilisitasnya yaitu kesukaan terhadap nukleofil untuk bergabung membentuk senyawa netral. Reaktifitas relatif hidrida-hidrida garam seperti yang diharapkan didasarkan pada elektronegatifitas, makin rendah elektronegatifitas unsur logam maka ikatan M-H menjadi lebih polar, karenanya nukleofilisitas berkurang dalam urutan sebagai berikut :



Contoh : hidrida-hidrida Cs dan Rb akan terbakar secara spontan dalam udara kering sedangkan hidrida-hidrida yang lain kurang reaktif terhadap O₂ tetapi terurai oleh air dan uap air.

1.2.2. Latihan-latihan

1. Lakukan diskusi apakah semua isotop tersebut bersifat radioaktif?
2. Praktekkan pelarutan logam Zn atau Cu dalam asam (HCl, HNO₃)!

1.3. PENUTUP

1.3.1. Test Formatif

1. Kelimpahan hidrogen di bumi adalah paling besar, berilah penjelasan mengapa kita sulit menemukan unsure tersebut di permukaan bumi!
2. Apa yang dimaksud dengan senyawa protonik? Manakah dari senyawa berikut yang termasuk senyawa protonik: HCl atau NaH?
3. Apa yang terjadi jika pada suatu logam seperti Zn dimasukkan pada larutan HCl?
4. Mengapa bentuk hidrida sangat penting?
5. Tunjukkan cara membuat senyawa hidrida dari golongan alkali!

1.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, setiap nomor mempunyai bobot 20 point, hitunglah jawaban anda yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

1.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika

kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

1.3.4. Rangkuman

Unsur hidrogen di alam dapat dijumpai sebagai gas diatomik yaitu H_2 atau berada sebagai senyawaan bergabung dengan unsur lain seperti HCl, H_2O dsb. Kelimpahannya sangat besar yang didominasi oleh isotop 1H (99,98%), 2H (0,016%) dan 3H (10^{-16} %).

Keelektronegatifan hidrogen adalah 2,2 (skala pauling) memudahkan unsur ini untuk dapat membentuk ikatan baik dengan unsur logam maupun non logam. Jika berikatan dengan unsur logam (keelektronegatifannya kecil) seperti logam dari golongan alkali atau alkali tanah maka hidrogen mempunyai tingkat oksidasi -1, senyawanya disebut senyawa hidrida. Tetapi bila berikatan dengan unsur non logam maka tingkat oksidasinya +1 merupakan senyawa protonik yang berarti mudah melepaskan H^+ .

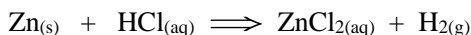
Garam-garam hidrida atau senyawaan hidrida umumnya dibuat dengan mereaksikan logam-logam alkali/alkali tanah gas hidrogen. Sifat garam hidrida ini adalah basa (Bronsted) yang kuat sehingga dapat digunakan sebagai agen reduktor.

1.3.5. Kunci Jawaban

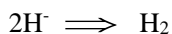
1. Kelimpahan unsur hidrogen sebenarnya sangat besar yaitu $2,24 \times 10^{10}$, namun ternyata sulit menemukannya di permukaan bumi. Hal ini dikarenakan hidrogen merupakan unsur yang sangat ringan yaitu dengan massa atom hanya 1, sehingga akan lepas dari gravitasi dan banyak ditemukan di luar atmosfer bumi. Keberadaannya di alam pun sulit ditemukan sebagai unsur tersendiri karena unsur ini mudah berikatan membentuk senyawa yang stabil.
2. Senyawa protonik adalah senyawa yang salah satu unsur penyusunnya hidrogen dan mempunyai tingkat oksidasi +1 atau dapat dikatakan sebagai senyawa yang mengandung proton (H^+). Senyawa ini dapat terbentuk sebagai akibat interaksi antara hidrogen dengan nilai keelektronegatifan 2,2 dengan unsur-unsur yang keelektronegatifannya besar. Ciri senyawa ini jika dilarutkan akan mudah melepaskan H^+ atau bersifat asam. Jadi dari senyawa HCl dan NaH yang merupakan senyawa protonik adalah HCl yang merupakan hasil interaksi antara

unsur Cl yang keelektronegatifannya besar (Cl bermuatan -) sehingga H menjadi bermuatan +.

3. Jika suatu logam Zn dimasukkan ke dalam larutan HCl, maka akan terbentuk gelembung-gelembung gas yang merupakan gas H₂ sebagaimana pada reaksi:



4. Bentuk-bentuk hidrida dari hidrogen sangat penting karena hidrida merupakan basa bronsted yang berperan sebagai agen reduktor/pereduksi dalam medium air, dengan nilai potensial oksidasi sebesar +2,25 V. Sebagai contoh adalah LiH atau NaH yang telah banyak digunakan sebagai agen reduktor dalam berbagai reaksi redoks.



5. Untuk membuat garam hidrida dari golongan alkali dapat menggunakan pencampuran gas hidrogen dengan logam alkali tanah pada temperatur 300°C dengan persamaan reaksi berikut:



Di samping itu perlu mempertimbangan reaktifitas hidrida yang akan dibuat, hal ini berkaitan dengan keelektronegatifan unsur-unsur penyusunnya. Semakin rendah keelektronegatifan unsur logam maka ikatan M-H makin bersifat polar oleh karena itu reaktivitas hidrida terhadap unsur golongan alkali semakin ke bawah semakin besar karena keelektronegatifannya makin kecil atau bila dibuat urutannya adalah



DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Huhey, JE., 1983, "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", Harper Inc.
- Manku, GS., 1980, "Theoretical Principles of Inorganic Chemistry", Mc Graw Hill

Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & Hall Inc.

SENARAI

Isotop: unsur dengan nomor atom sama tetapi nomor massa berbeda

Basa bronsted: zat yang menerima proton/ H^+

Elektronegativitas: kemampuan suatu atom untuk menarik elektron

Senyawa biner: senyawa yang terdiri dari dua unsur.

II.2. SUB POKOK BAHASAN LOGAM-LOGAM BEBAS

2.1. PENDAHULUAN

2.1.1. Deskripsi Singkat

Pada sub pokok bahasan ini membahas tentang sifat-sifat unsur golongan alkali (golongan 1) dan alkali tanah (golongan 2) baik sifat fisik maupun sifat kimia, preparasi dan penggunaan unsur, senyawa biner dan senyawa ternernya serta hubungan diagonal.

2.1.2. Relevansi

Penguasaan tentang sub pokok bahasan ini akan memberikan pemahaman tentang sifat kimia dan fisika unsur yang akan berkontribusi pada pembelajaran pembentukan senyawa dan interaksinya dengan unsur lain. Pengetahuan tentang cara membuat/ produksi dan kegunaan unsur/senyawa akan mempermudah dalam mempelajari aplikasinya di lingkungan.

2.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat unsur golongan 1 dan 2, preparasi dan penggunaan unsur, pembentukan senyawa baik terner maupun biner dan hubungan diagonal antar unsur.

2. Kompetensi Dasar

- a. Menyebutkan sifat fisika dan kimia unsur-unsur anggota golongan 1 dan 2.
- b. Menguraikan cara preparasi dan penggunaan unsur-unsur anggota golongan 1 dan 2
- c. Menggambarkan pembentukan senyawa biner dan terner unsur-unsur golongan 1 dan 2
- d. Menguraikan hubungan diagonal unsur Li, Be dan Mg; B, Si dan Ge.

2.2. PENYAJIAN

2.2.1. Uraian

Unsur-unsur golongan 1 dan 2 dalam tabel periodik merupakan unsur-unsur logam, unsur golongan 1 disebut kelompok logam alkali sedang unsur golongan 2 disebut logam-logam alkali tanah. Unsur-unsur yang terdapat dalam satu golongan mempunyai kemiripan konfigurasi elektron, Adanya kemiripan tersebut yang menyebabkan unsur-unsur yang berada dalam satu golongan mempunyai sifat-sifat kimia yang mirip.

A. Unsur-Unsur Alkali (Golongan 1)

Unsur-unsur alkali meliputi Litium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cesium dan Fransium. Unsur-unsur tersebut mempunyai satu elektron terakhirnya mengisi orbital $n s$ dimana n dari 2 hingga 7. Fr mempunyai isotop sekurang-kurangnya ada 21 isotop yang dikenal dan ^{212}Fr merupakan isotop yang paling stabil dengan umur paro ($t_{1/2} = 19$ menit karenanya hanya sedikit reaksi kimia Fr yang dikenal dan keberadaannya di alam tidak dijumpai lagi. Kelimpahan unsur Na dan K cukup tinggi dan menduduki urutan ke enem dan ke tujuh di kulit bumi. Litium, natrium, kalium berwarna keperakan sedangkan cesium berwarna kuning keemasan.

Logam-logam alkali hanya mempunyai satu elektron valensi per atom logam sehingga energi ikat dalam kisi kristalnya relatif lemah karenanya logamnya bersifat lunak dan titik lelehnya rendah.

Sifat –Sifat Fisika Unsur Golongan 1

Kecenderungan periodik unsur-unsur golongan 1 dan 2 memenuhi untuk berbagai sifat kimia dan fisika, unsur-unsur tersebut mentaati model-model teoritis yang telah dikembangkan lebih baik dari pada unsur-unsur dari kelompok lain.

Atom-atom unsur alkali mempunyai jari-jari atom terbesar dibandingkan atom lain yang terletak dalam satu perioda, besarnya jari-jari atom tersebut akan menyebabkan rendahnya berat jenis unsur-unsur tersebut. Jika atom unsur alkali melepaskan elektron terluarnya akan terbentuk muatan positif, muatan positif inti dalam ion alkali akan menjadi lebih besar dari muatan negatif elektronnya sehingga tarikan inti menjadi lebih efektif oleh karenanya jari-jari ion yang terbentuk menjadi lebih kecil dibandingkan jari-jari atomnya. Dari Li hingga Fr berturut-turut ukuran atomnya semakin besar, hal ini sebagai akibat makin bertambahnya bilangan kuantum

utama maka akan bertambah pula lintasan elektron dalam atom tersebut.

Sesuai dengan besarnya jari-jari atom, unsur alkali lebih mudah melepaskan elektron terluarnya untuk membentuk ion positif dibandingkan dengan atom unsur lain yang terletak dalam satu periode dan dari Li ke Fr karena ukurannya semakin besar maka makin mudah melepaskan elektron terluarnya sehingga besarnya potensial ionisasi dari Li ke Fr semakin menurun. Unsur alkali dapat memancarkan elektronnya bila dikenai radiasi cahaya sehingga lithium sering digunakan sebagai sel fotolistrik.

Semua ion unsur alkali mempunyai konfigurasi elektron gas mulia yakni semua elektronnya berpasangan sehingga bersifat diamagnetik dan tak berwarna, hal ini dapat ditunjukkan oleh fakta bahwa semua senyawa alkali berwarna putih, kecuali senyawanya dengan radikal asam seperti kromat dan permanganat.

Elektronegatifitas unsur-unsur alkali lebih rendah dari unsur-unsur lain yang terletak dalam satu periode dan dari Li ke Fr elektronegatifitasnya semakin menurun sehingga bila logam alkali membentuk ikatan dengan unsur lain yang elektro-negatifitasnya jauh lebih tinggi akan terbentuk senyawa ionik.

Titik lebur dan titik leleh unsur-unsur alkali relatif sangat rendah dan semakin menurun dengan meningkatnya ukuran atom, (hal ini sesuai dengan sifat logam alkali yang lunak) kecuali litium yang mempunyai titik lebur yang berbeda dibandingkan unsur alkali yang lain, beberapa sifat fisik unsur alkali diberikan pada tabel 2.1.

Sifat-sifat kimia unsur alkali (golongan 1)

Logam-logam golongan 1 adalah diatomik dalam keadaan uap dengan orde ikatan 1,0. Energi disosiasi berkurang secara teratur dari untuk unsur-unsur satu golongan dari atas ke bawah, hal ini disebabkan karena efek ukuran, bertambah besarnya ukuran menyebabkan berkurangnya overlap orbital dan akan melemahkan ikatan.

Tabel 2.1. Sifat fisik unsur alkali (golongan 1)

Unsur	R logam (A°)	EI.I kJmol ⁻¹	EI.II kJ mol ⁻¹ x 10 ⁻³	MP °C	BP °C	E°red (V)	- ΔHdiss kJ mol ⁻¹
Li	1,52	520,1	7,2964	180,5	1326	-3,02	108,0
Na	1,86	495,7	4,563	97,8	883	-2,71	73,3
K	2,27	418,7	3,069	63,7	756	-2,92	49,9
Rb	2,48	402,9	2,640	38,98	688	-2,99	47,3
Cs	2,65	375,6	2,26	28,59	690	-3,02	43,6
Fr							

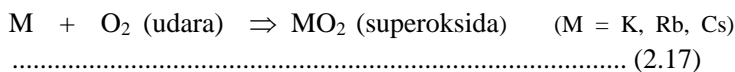
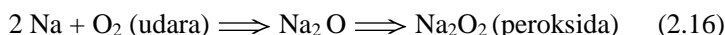
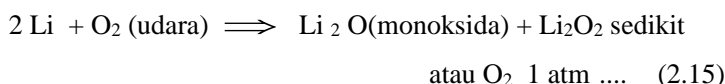
- **Tetapan hidrolisis**

Tingkat hidrolisis ion logam berkurang dengan meningkatnya nomer atom untuk unsur-unsur satu golongan, hal ini dikarenakan pengaruh rasio muatan terhadap ukuran (rapat muatan) dari kation, makin besar rapat muatan suatu kation akan makin besar kemampuannya untuk mengikat air.

- **Reaktifitas relatif**

Semua logam bebas dari unsur golongan 1 reaktif terhadap reaktan kimia kecuali N₂, reaktifitasnya meningkat dengan berkurangnya harga potensial ionisasi unsur-unsur tersebut.

Logam-logam bebas bereaksi cepat dengan udara membentuk oksida-oksida (atau nitrida untuk litium), oksida yang dihasilkan bermacam-macam.

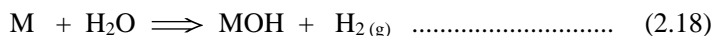


Superoksida merupakan hasil oksidasi lanjut dari peroksidanya. Monoksida merupakan anion oksigen bermuatan -2 (O²⁻), peroksida mempunyai bentuk (-O-O)²⁻ dan super oksida merupakan ion yang memiliki tiga elektron tak berpasangan [O . . . O]⁻ oleh karena itu ion superoksida bersifat paramagnetik dan berwarna. Peroksida-

peroksida dan superoksida bersifat sebagai oksidator, dan bila bereaksi dengan air akan menghasilkan peroksida dan oksigen.

Litium dengan gas N_2 akan bereaksi membentuk nitrida litium kristal yang berwarna merah-ruby, pada $25\text{ }^\circ\text{C}$ reaksinya berjalan lambat tetapi reaksi cukup cepat pada $400\text{ }^\circ\text{C}$, karenanya litium dapat digunakan untuk menghilangkan nitrogen dari gas-gas yang lain.

Logam bebas bila direaksikan dengan air akan menghasilkan gas H_2 dengan reaksi sebagai berikut



Litium bereaksi sangat lambat dengan air pada suhu kamar, natrium (Na) bila dimasukkan dalam air akan terdengar bunyi desis pada permukaan airnya, hal ini terjadi karena timbulnya gas H_2 sedangkan reaksi kalium (K) dengan air akan menimbulkan panas yang cukup karena gas H_2 yang terbentuk tiba-tiba menyala, sementara untuk Rb dan Cs gas yang terbentuk teroksidasi seketika. Basa $M(OH)$ yang terbentuk mudah larut dalam air kecuali $Li(OH)$.

Litium atau natrium dengan karbon dapat bereaksi membentuk asetilida-asetilida $Li_2 C_2$ dan Na_2C_2 sedangkan logam alkali yang lebih berat juga dapat bereaksi dengan karbon tetapi menghasilkan senyawa intersisial yang non stoikiometris.

Hidrida litium dapat bereaksi dengan aluminium klorida dalam medium eter membentuk litium aluminium klorida yang merupakan reduktor yang banyak digunakan dalam reaksi-reaksi organik.

Preparasi dan Penggunaan unsur alkali (golongan 1)

Natrium(Na) dan kalium (K) terdapat di alam (litosfer) dalam jumlah besar, umumnya sebagai deposit garam batuan $NaCl$ dan karnalit KCl , $MgCl_2$, $6H_2O$, Litium, rubidium dan cesium kelimpahannya lebih rendah dan terdapat dalam mineral silikat.

Litium dan natrium sebagai logam bebas diperoleh dengan cara reduksi elektrolitik lelehan garam kloridanya. Sistem harus bebas air, karena adanya air maka justru air yang akan tereduksi. Dalam campuran halida-halida logam, kation yang mempunyai potensial reduksi paling negatif akan diendapkan lebih dulu. Logam bebas kalium rubidium dan cesium diperoleh dengan perlakuan terhadap lelehan MCl dengan uap natrium dalam suatu *countercurrent*

fractionating tower, hasil yang diperoleh dimurnikan dengan cara destilasi. Pada titik didihnya, uap mempunyai komponen M_2 1%.



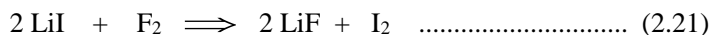
Paduan logam kadang-kadang merupakan agen pereduksi yang lebih baik dari pada logam-logam murninya sendiri dan titik leleh paduan lebih rendah dari pada titik leleh logam bebasnya. Campuran 10 – 50 % natrium dalam kalium merupakan cairan pada suhu ruang dan cocok digunakan untuk agen pereduksi di laboratorium. Dalam fasa cair, natrium, kalium, rubidium dan cesium dapat bercampur dalam semua perbandingan.

Paduan natrium-kalium larut dalam pelarut tertentu khususnya eter, sedangkan logam murninya hanya sedikit larut, karenanya eter sering dipilih sebagai pelarut pada reaksi-reaksi yang melibatkan paduan natrium-kalium.

Garam-garam biner dan terner unsur alkali (golongan 1)

Garam-garam (dan juga basa) dari logam-logam golongan 1 merupakan padatan ionik, berbentuk kristal dan tak berwarna kecuali anionnya berwarna. Kation logam-logam golongan 1 kecuali Rb^+ dan Cs^+ bersifat asam yang relatif keras dan menunjukkan kesukaannya pada basa keras, karena itu garam-garam fluoridanya lebih stabil dari pada garam iodidanya, hal ini didasarkan pada suhu dekomposisi, energi ikat dan kelarutannya. Garam-garam logam lebih mudah larut dalam pelarut air dan basa keras dibandingkan dengan pelarut lain.

Reaksi yang karakteristik dari halida logam golongan 1 adalah pertukaran ion halidanya seperti reaksi berikut :



Halida-halida biner banyak dibutuhkan untuk kepentingan komersial, sebagai contoh garam dapur (NaCl) dapat diperoleh dari hasil p nambangan garam batuan atau diperoleh dari penguapan air laut. Garam ini diperlukan untuk konsumsi manusia maupun hewan

dan untuk keperluan industri yang secara kolektif dikenal dengan proses klor – alkali.

Semua kation logam golongan 1 dapat membentuk garam dengan berbagai oksianion seperti karbonat, sulfat dan nitrat. Soda abu (Na_2CO_3) banyak digunakan dalam industri sabun dan kertas, dalam proses kimia skala besar soda abu digunakan sebagai reagen untuk menetralkan asam karena harganya cukup murah. Kombinasi antara Na^+ , CO_3^{2-} dan H_2O terdapat dalam beberapa bentuk meliputi NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ dimana $x = 1, 7, 10$. Selain itu terdapat berbagai hidrat dari campuran garam-garam karbonat dan bikarbonat.

Senyawa nitrat yang paling dikenal adalah KNO_3 (saltpeter, sendawa) yang bersifat sebagai oksidator, bahan ini merupakan serbuk dan banyak digunakan sebagai serbuk mesiu, senyawa yang lain adalah NaNO_3 (sendawa cili).

Senyawa kompleks unsur alkali (golongan 1)

Kation-kation golongan 1 mempunyai rapat muatan yang rendah sehingga sifat keasamannya relatif rendah, kation unsur alkali dapat menggantikan hydrogen dalam berbagai asam organik dan akan membentuk garam ionik, sebagai contoh garam-garam kalium dan natrium dari asam asetat, atau benzoat.



Litium dapat membentuk senyawa kovalen dengan gugus organik, senyawa yang dihasilkan banyak digunakan untuk membuat reagen Grignard



Ion-ion M^+ sulit membentuk kompleks dengan ligan-ligan sederhana karena ikatan yang ter bentuk sangat lemah, tetapi M^+ dapat membentuk kompleks dengan chelat seperti etilen diamin dan salisilaldehid.

Hubungan diagonal unsur alkali (golongan 1)

Litium mempunyai beberapa sifat yang berbeda dengan sifat-sifat logam alkali yang lain tetapi mempunyai kemiripan sifat

dengan unsur golongan II, terutama magnesium. Sifat-sifat litium antara lain :

1. Litium mempunyai titik lebur dan titik didih yang relatif tinggi.
2. Litium jauh lebih keras dibanding logam alkali yang lain
3. Oksida litium bersifat stabil sedang oksida alkali yang lain tidak stabil.
4. Litium kurang elektro positif, senyawa-senyawa karbonat, nitrat, dan hidroksidanya kurang stabil, jika dipanaskan akan menghasilkan Li_2O .
5. Seperti magnesium, dengan nitrogen akan membentuk senyawa nitridanya (Li_3N), garam-garam karbonat, fosfat dan fluoridanya sukar larut dalam air sedang senyawa hidroksidanya larut sebagian.
6. Senyawa-senyawa halida dan alkil dari Li dan Mg bersifat kovalen sehingga mudah larut dalam pelarut organik.
7. Karena ukurannya yang sangat kecil baik bentuk ion maupun senyawanya terhidrasi lebih kuat dibanding ion dan senyawa unsur alkali yang lain.

B. Unsur-unsur Alkali Tanah (Golongan 2)

Unsur-unsur golongan 2 terdiri dari Berilium, Magnesium, Calcium, Stronsium, Barium dan Radium, semua unsur tersebut mempunyai konfigurasi elektron yang mirip, dua elektron terakhir mengisi orbital terluar $n s^2$ dimana n dari 2 hingga 7, unsur-unsur tersebut mempunyai sifat yang mirip kecuali berilium, sedangkan berilium mempunyai sifat yang mirip dengan aluminium. Radium merupakan unsur terberat dari kelompok golongan alkali tanah dan mempunyai isotop yang melimpah, semua isotopnya bersifat radioaktif, ^{226}Ra merupakan isotop yang mempunyai umur paro ($t_{1/2}$) paling panjang yakni 1600 tahun. Unsur-unsur dan senyawa-senyawa dari Ca, Sr, Ba dan Ra mempunyai sifat fisik dan kimia yang bervariasi secara sistematis dengan kenaikan ukuran seperti unsur-unsur golongan 1.

Sifat fisika unsur alkali tanah (golongan 2)

Jari-jari atom logam alkali tanah lebih kecil dibanding dengan jari-jari atom logam alkali yang terletak dalam satu perioda, muatan intinya lebih besar dari muatan inti logam alkali serta jumlah

elektron ikatan dalam logam alkali tanah dua kali lebih besar dari jumlah elektron ikatan pada logam alkali karena itu logam alkali tanah mempunyai titik leleh, titik didih dan kerapatan dan kekerasan yang lebih besar dibandingkan logam alkali. Titik leleh logam-logam alkali tanah semakin menurun dengan meningkatnya nomer atom kecuali magnesium.

Unsur-unsur alkali tanah bersifat elektropositif tinggi, mudah melepaskan elektronnya untuk membentuk kation M^{2+} , dalam bentuk senyawanya unsur-unsur alkali tanah umumnya dalam keadaan divalent dan bersifat ionik. Jari-jari atom unsur alkali tanah lebih kecil dari jari-jari atom unsur alkali yang sesuai karena itu elektron valensi unsur alkali tanah terikat lebih kuat sehingga untuk melepaskannya membutuhkan energi yang lebih besar sehingga harga potensial ionisasi pertama unsur alkali tanah lebih tinggi dibanding potensial ionisasi unsur alkali yang sesuai. Sesuai dengan besarnya jari-jari atom maka potensial ionisasi semakin berkurang dengan meningkatnya ukuran atom.

Senyawa-senyawa alkali tanah umumnya dalam keadaan terhidrat seperti $MX_2 \cdot 6H_2O$ (dimana $M = Mg, Ca, Sr$, dan $X = Cl$ atau Br), garam-garam alkali tanah mudah larut dalam air. Dalam senyawanya atom logam alkali tanah berada sebagai kation M^{2+} dengan konfigurasi elektron gas mulia, semua elektron berpasangan sehingga senyawanya bersifat diamagnetic dan tidak berwarna kecuali bila anion pasangannya radikal asam tertentu yang mempunyai warna atau karena adanya cacat pada kisiannya.

Tabel 2.2. Beberapa Sifat-sifat Alkali Tanah (golongan 2)

Unsur	MP (°C)	R_{ion} (Å)	Muatan / r	E° (red)	E_{II} (kJ mol ⁻¹)	E_{III} (kJ mol ⁻¹)
Be	1278	0,31	6,5	-1,70	899	1757
Mg	651	0,78	3,1	-2,37	737	1450
Ca	843	1,06	2,0	-2,87	590	1146
Sr	769	1,27	1,8	-2,89	549	1064
Ba	725	1,43	1,5	-2,90	503	965
Ra	700	1,57	1,3	-2,92	509	979

Titik leleh logam alkali tanah lebih tinggi dari titik leleh logam alkali yang sesuai hal ini disebabkan karena jari-jari logam alkali tanah lebih kecil dari jari-jari logam alkali yang sesuai sedangkan muatan intinya lebih besar dan banyaknya elektron ikatan pada logam alkali tanah lebih banyak akibatnya logam alkali tanah mempunyai titik leleh, titik didih dan kerapatan yang lebih tinggi dibanding logam alkali yang sesuai. Titik leleh logam alkali tanah cenderung menurun dengan meningkatnya ukuran atom unsur.

Logam alkali tanah bersifat elektropositif yang ditunjukkan oleh besarnya entalpi ionisasi serta besarnya potensial ionisasi standar dari unsur-unsur tersebut karenanya senyawa-senyawanya lebih cenderung bersifat ionic. Semua ion-ion M^{2+} mempunyai ukuran yang lebih kecil dari pada ion M^+ yang iso elektronik dan kurang mampu mempolarisasi, sehingga pengaruh polarisasi kation terhadap penyimpangan ionisasi sempurna garam-garamnya sangat kecil. Ada pengecualian untuk Mg^{2+} dan Be^{2+} , polarisasi anion oleh kation mengakibatkan timbulnya derajat kovalensi pada senyawa-senyawa magnesium dan karakter kovalen pada senyawa-senyawa berilium.

Sifat keelektropositifan unsur-unsur alkali tanah semakin meningkat dengan meningkatnya ukuran atom, sehingga radium merupakan unsur yang paling elektropositif dan senyawanya bersifat paling ionic diantara unsur-unsur alkali tanah.

Berilium mempunyai sifat yang berbeda dengan dengan logam-logam alkali tanah yang lain tetapi mempunyai sifat yang mirip dengan Al (hubungan diagonal) hal ini disebabkan karena adanya perbedaan rasio muatan terhadap jari-jari ionik dari masing-masing logam alkali tanah sedangkan Be mempunyai rasio muatan terhadap jari-jari ionik yang mendekati nilai rasio muatan terhadap jari-jari ionik logam Al sehingga Be mempunyai sifat-sifat yang mirip dengan sifat-sifat Al.

Sifat-sifat kimia unsur alkali tanah (golongan 2)

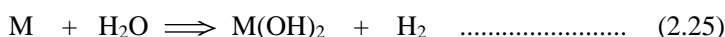
Sifat-sifat kimia yang memenuhi kecenderungan sistematis golongan dari Ca hingga Ra adalah:

- Kecenderungan hidrasi kristal garam-garamnya semakin meningkat
- Kelarutan garam-garam sulfat, nitrat, klorida dan lain-lainnya adalah meningkat (perkecualian untuk fluoridanya menurun)

- Stabilitas termal karbonat nitrat dan peroksidanya meningkat
- Laju reaksi logam-hydrogen meningkat

Reaktifitas relatif logam-logam bebas alkali tanah terhadap oksidator berbanding terbalik dengan energi ionisasinya, reaktifitas meningkat dengan meningkatnya ukuran atom. Untuk unsur-unsur Ca, Sr, Ba dan Ra membutuhkan energi yang relatif sedikit untuk oksidasi dan reaksi-reaksinya biasanya melibatkan pembentukan ikatan ionik. Untuk Be jumlah energi ionisasi pertama dan keduanya sangat besar, karenanya pelepasan dua elektron kurang mungkin sehingga Be lebih mudah membentuk ikatan kovalen, sedangkan Mg membentuk ikatan intermediet antara ionic dan kovalen.

Logam-logam alkali tanah kurang elektropositif dibanding logam-logam alkali, secara umum logam-logam alkali dapat bereaksi dengan air membentuk hidroksidanya, hanya berilium dan magnesium saja yang tidak dapat bereaksi dengan air pada suhu ruang karena kedua unsur tersebut mempunyai energi ionisasi yang paling endotermis.



Berilium dapat bereaksi dengan uap air membentuk oksida BeO atau tidak bereaksi sama sekali, sedangkan magnesium dapat terdekomposisi dalam air panas. sedang logam yang lain dapat bereaksi dengan air pada suhu ruang.

Tingkat hidrolisis kation-kation logam golongan 2 lebih besar dari pada tingkat hidrolisis kation-kation logam golongan 1 yang sesuai, tingkat hidrolisis berkurang dengan meningkatnya nomer atom unsur-unsur dalam satu golongan, perbedaan tersebut disebabkan adanya perbedaan rapat muatan dari kation-kation.

a. BERILIUM (Be)

Preparasi dan Penggunaannya

Logam-logam golongan 2 terdapat di alam sebagai mineral dan bijih, Mg dan Ca terdapat dalam jumlah besar di litosfir sedang unsur yang lain kelimpahannya lebih rendah. Berilium terdapat di alam sebagai mineral beryl [(Be₃Al₂ (SiO₃)₆], bentuk kristalnya prisma heksagonal. Logam Be sulit diekstrak dari bijihnya, berwarna abu-abu, agak ringan (1,86 g/cm³), cukup keras dan rapuh. Penyerapan radiasi elektromagnetik oleh suatu bahan sangat

tergantung pada kerapatan elektron dari bahan yang digunakan, berilium mempunyai "stopping power" paling rendah per unit masa dibandingkan material konstruksi lain yang biasa digunakan. Berilium digunakan sebagai "jendela" pada peralatan X-ray, aplikasi khusus yang lain adalah pada system teknologi nuklir. Logam Be dapat diperoleh dari elektrolisa garam BeCl_2 .



Logam berilium agak tahan terhadap asam, laju pelarutan relatif logam dalam asam adalah $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{HCl} > \text{HNO}_3$. Logamnya larut dengan cepat dalam H_2SO_4 3M dan dalam NH_4F 5 M, tetapi dalam larutan HNO_3 pelarutannya sangat lambat. Berilium logam juga larut dalam basa kuat membentuk ion berilat.

Senyawa-senyawa biner dan terner

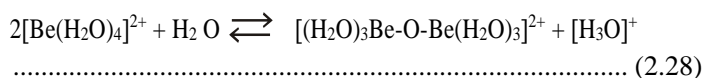
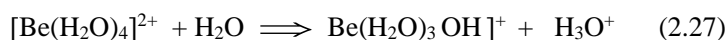
Berilium oksida merupakan kristal putih yang dapat diperoleh dengan membakar berilium atau senyawa-senyawanya diudara, BeO mempunyai titik leleh 2570°C dan membentuk polimorf, bentuknya pada suhu tinggi ($>800^\circ\text{C}$) sangat inert dan hanya mudah larut dalam H_2SO_4 pekat dan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sedang bentuk yang lebih reaktif larut dalam larutan basa kuat yang panas atau lelehan KHSO_4 .

Berilium hidroksida merupakan basa amfoter sedang hidroksida dari logam alkali tanah yang lain merupakan basa yang relatif kuat dan kekuatan basa meningkat dengan bertambahnya nomer atom dari Mg ke Ba.

Garam-garam halogen dari berilium tidak dapat dibuat dengan cara memanaskan garam terhidratnya karena pelepasan HX dapat terjadi pada proses pemanasan. Garam fluorida dari berilium dapat diperoleh dengan cara memanaskan garam ammonium fluorida dari berilium ($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$), produk yang terbentuk seperti gelas bersifat higroskopis berbentuk rantai yang terorientasi secara acak ---- $\text{F}_2\text{BeF}_2\text{Be}$ ---- mirip dengan BeCl_2 dan BeBr_2 tetapi tidak teratur. BeF_2 mempunyai dua modifikasi bentuk kristal yang secara struktur analog dengan modifikasi kwarsa dan kristobalit dari SiO_2 .

Pada suhu 555°C BeF_2 merupakan cairan yang kental dan mempunyai konduktivitas listrik yang rendah. Polimerisasi dalam bentuk cairan dapat dikurangi dengan menambahkan garam LiF sehingga terbentuk anion BeF_4^{2-} .

Berilium klorida merupakan polimer linier dalam keadaan padatan yang berbentuk kristal putih dengan titik leleh 405 °C, larut secara eksotermis dalam air dan mudah larut dalam pelarut yang mempunyai komponen oksigen seperti eter, aldehid keton dan lain-lain membentuk kompleks $[\text{BeCl}_2(\text{OEt})_2]$. BeCl_2 dalam larutan HCl dapat terbentuk garam $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$, sedang lelehannya dalam halida-halida alkali dapat membentuk ion kloroberilat $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ tetapi ion ini tidak eksis dalam larutan berair. Dalam pelarut air kation yang eksis adalah $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ hal ini disebabkan kation Be^{2+} mempunyai rapat muatan yang tinggi sehingga cenderung lebih mudah terhidrolisa kira-kira 100 000 kali lebih besar dibanding ion alkali tanah yang lain ($\text{pK}_h = 6,5$), hasil hidrolisisnya merupakan campuran kompleks.



BeCl_2 dapat dibuat dengan melewati CCl_4 diatas BeO pada 800°C. Dalam skala kecil klorida dan bromida berilium dibuat dengan interaksi langsung dalam wadah yang panas.

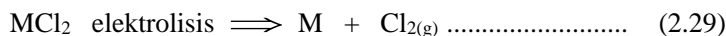
Berilium nitrida (Be_3N_2) dapat dibuat dengan mereaksikan Be dengan NH_3 pada suhu 900° – 1000°C, nitrida yang dihasilkan berbentuk kristal tak berwarna yang mudah terhidrolisis oleh air. Berilium (logam) juga dapat bereaksi dengan etilen pada suhu 450°C membentuk berilium karbida BeC_2 .

b. MAGNESIUM, KALSIUM, STRONSIUM, BARIUM DAN RADIUM

Preparasi dan Penggunaannya

Unsur-unsur magnesium dan kalsium kelimpahannya tinggi keduanya termasuk unsur utama penyusun kulit bumi sedang stronsium dan barium kelimpahannya lebih rendah, keberadaannya di alam kecuali radium banyak ditemui dalam air laut dan sebagai mineral-mineral seperti dolomit ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$), karnalit ($\text{MgCl}_2.\text{KCl}.6\text{H}_2\text{O}$) dan barit (BaSO_4).

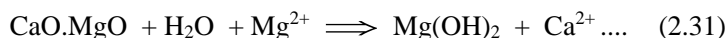
Secara umum logam bebas dari alkali tanah dapat diperoleh dengan cara: Reduksi elektrolitik dari lelehan kloridanya.



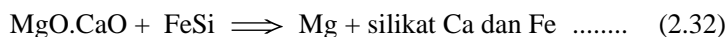
Sistem tersebut harus bebas dari air, karena adanya air proses reduksi yang terjadi bukan pada logamnya, tetapi air yang tereduksi.

Logam bebas magnesium juga dapat diperoleh dengan beberapa cara :

1. Elektrolisis campuran lelehan garam-garam halidanya MgCl_2 , CaCl_2 dan NaCl , logam Mg yang kurang elektropositif akan diendapkan.
2. Kalsinasi dolomit, selanjutnya Ca yang ada dihilangkan dengan cara pertukaran kation menggunakan air laut, kesetimbangan dapat dicapai karena kelarutan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lebih rendah dari $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

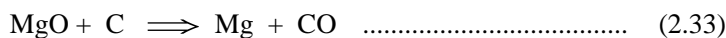


3. Reduksi MgO atau hasil kalsinasi dolomit ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$)
4. Memanaskan $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ dengan ferro silikon

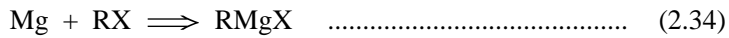


Selanjutnya campuran didestilasi maka akan diperoleh Mg

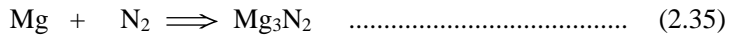
5. Memanaskan MgO dengan coke pada suhu 2000°C , logamnya diendapkan dengan cara pendinginan cepat suhu kesetimbangan yang tinggi.



Magnesium merupakan logam putih keabu-abuan, bagian permukaannya membentuk lapisan oksida yang melindunginya dari serangan kimia. Magnesium mudah larut dalam asam encer, Mg dapat bereaksi dengan alkil atau aril halida dalam pelarut eter membentuk senyawa grignard (RMgX).



Seperti halnya litium, Mg dapat bereaksi dengan nitrogen membentuk senyawa nitrida.



Magnesium banyak digunakan sebagai paduan, pada aplikasi tertentu magnesium dapat menggantikan fungsi aluminium, baterai, kembang api dan fotografi.

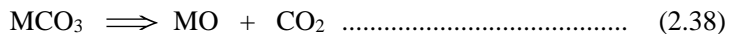
Kalsium dan logam alkali tanah yang lain hanya dibuat dalam skala kecil dengan cara mereaksikan oksidanya dengan aluminium pada suhu tinggi atau dengan cara mereduksi senyawa halidanya dengan logam Na.



Radium diiperoleh pada pengolahan bijih uranium, setelah kopresipitasi dengan barium sulfat radium diperoleh dengan cara kristalisasi-fraksinasi dari garam terlarutnya.

Senyawa-senyawa biner dan terner

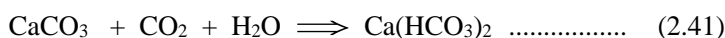
Oksida-Oksida dari alkali tanah dapat diperoleh dengan memanaskan garam karbonatnya atau dengan membakar logamnya dalam lingkungan yang kaya oksigen



Kalsium oksida relatif inert terutama setelah pembakaran pada suhu tinggi, tetapi oksida alkali tanah yang lain bereaksi dengan air membentuk hidroksida disertai dengan pelepasan panas, oksida-oksida tersebut juga dapat menyerap CO₂ dari udara.

Magnesium hidroksida (Mg(OH)₂) tidak larut dalam air (~ 1 x 10⁻⁴g/L pada 20 °C) dan dapat diendapkan dari larutan Mg²⁺. Sifat basa dari M(OH)₂ dimana M = Mg, Ca, Sr, Ba, Ra meningkat dengan bertambahnya nomer atom unsur tersebut sedang

kelarutannya dalam air semakin meningkat ($\text{Ca(OH)}_2 \sim 2\text{g/L}$; $\text{Ba(OH)}_2 \sim 60\text{ g/L}$ pada $20\text{ }^\circ\text{C}$) dan semuanya merupakan basa kuat. Larutan basa dari Ca dan Ba sering digunakan untuk identifikasi adanya CO_2 dalam air, reaksi yang terjadi menghasilkan garam karbonat. Adanya kelebihan CO_2 dalam air akan melarutkan garam yang terbentuk dan menghasilkan ion bikarbonat yang stabil dalam air, karenanya air menjadi tidak keruh lagi.



Terbentuknya stalagtit dan stalagmit adalah contoh perubahan dari garam bikarbonat menjadi garam karbonat yang banyak terjadi di dua-gua pada daerah perbukitan berkapur.

Garam-garam halida alkali tanah dapat dibuat dengan dehidrasi garam-garam terhidratnya, tetapi halida magnesium paling baik dibuat dengan persamaan reaksi 2.42.



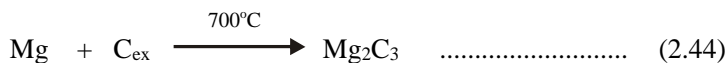
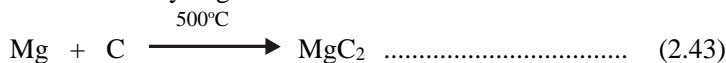
Halida-halida magnesium dan kalsium mudah menyerap air, kecenderungan garam-garam alkali tanah untuk membentuk hidrat sebanding dengan kelarutannya dalam air yakni berkurang dengan meningkatnya ukuran ion logam, halida-halida Sr, Ba dan Ra umumnya anhydrous, hal ini sesuai dengan fakta bahwa energi hidrasi berkurang lebih cepat dari pada energi kisi dengan meningkatnya ukuran kation

Kelarutan garam-garam fluoridanya dalam urutan kebalikannya ($\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.), karena ukuran F yang kecil relatif terhadap M^{2+} , penurunan energi kisi umumnya tidak cepat karena kation yang besar akan menjalin kontak dengan yang lain tidak sama dengan membuat kontak dengan ion F.

Halida-halida alkali tanah semuanya merupakan padatan ionic tetapi dapat diuapkan sebagai molekul. Karena sifat transparansi dan kemampuannya mendispersikan sinar CaF_2 digunakan sebagai

prisma pada spektrofotometer dan untuk cell jendela (khususnya untuk larutan berair)

Karbida-karbida. Logam-logam Ca, Sr, Ba atau oksida-oksidanya bereaksi langsung dengan karbon dalam dapur listrik menghasilkan karbida-karbida MC_2 yang merupakan senyawa ionic, mudah terhidrolisa menghasilkan $M(OH)_2$ dan C_2H_2 . Magnesium dalam reaksinya dengan karbon pada kondisi yang berbeda memberikan hasil yang berbeda.



Hasil yang diperoleh mudah terhidrolisa menghasilkan hidroksidanya dan propuna.

Garam-garam okso. Semua logam alkali tanah dapat membentuk garam-garam okso. Garam-garam Mg dan Ca umumnya dalam keadaan terhidrat. Semua garam karbonat sedikit larut dalam air dan hasil kali kelarutannya semakin berkurang dengan meningkatnya ukuran M^{2+} . Hal yang sama pada garam-garam sulfatnya,

Magnesium Sulfat mudah larut dalam air sedang kalsium sulfat mempunyai bentuk hemihidrat ($2CaSO_4 \cdot H_2O$ = plaster of Paris) yang mudah menyerap air untuk membentuk gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ yang sedikit larut. Garam-garam sulfat dari Sr, Ba dan Ra tidak larut dan anhydrous.

Garam-garam nitrat dari Sr, Ba dan Ra juga berada dalam bentuk anhydrous, garam nitrat dari barium dapat diendapkan dari larutan dinginnya dengan menambahkan asam nitrat berasap. Garam magnesium perklorat dapat digunakan sebagai agen pengering.

Unsur-unsur Ca, Sr, Ba, dan Ra dapat membentuk senyawa kompleks, ion-ion yang kecil dengan muatan yang tinggi yang mempunyai orbital kosong yang sesuai akan lebih mudah membentuk kompleks. Harga tetapan pembentukan kompleksnya sangat bervariasi dan dibedakan menjadi 3 kelompok :

- a. Anion-anion yang kecil dengan muatan yang tinggi dan ligan-ligan mono dan bidentat tertentu harga tetapan pembentukannya

berkurang dengan meningkatnya ukuran (jari-jari) kristal, $Mg > Ca > Sr > Ba$

- b. Anion-anion okso seperti NO_3^- , SO_4^{2-} , dan IO_4^- urutannya sesuai sesuai dengan jari-jari terhidratnya, $Mg < Ca < Sr < Ba$
- c. Untuk ligan-ligan asam hidroksi karboksilat, poli karboksilat dan poliamino karboksilat logam-logam dalam urutan $Mg < Ca > Sr > Ba$

Kalsium dapat membentuk kompleks dengan EDTA dalam suasana basa menghasilkan kompleks $Ca(EDTA)^{2-}$, sedang contoh kompleks magnesium yang dijumpai di alam adalah klorofil.

Hubungan Diagonal.

Berilium mempunyai sifat yang berbeda dengan unsur alkali tanah yang lain tetapi mempunyai sifat yang mirip dengan aluminium pada golongan III antara lain :

- Berilium mempunyai ukuran yang sangat kecil dan muatan yang tinggi sehingga mudah membentuk senyawa kovalen, titik leburnya rendah dan mudah larut dalam pelarut organik dan terhidrolisa dalam air. Sifat-sifat tersebut mirip dengan sifat-sifat aluminium.
- Berilium, bersifat amfoter, dengan basa kuat akan membentuk garam berilat.
- Berilium kurang aktif terhadap asam nitrat.
- Garam-garam berilium umumnya mudah larut dalam air.
- Sama halnya dengan karbida aluminium, hidrolisis karbida berilium akan menghasilkan metana.

2.2.2. Latihan-latihan

1. Lakukan diskusi mengapa energi ionisasi ke-2 pada suatu unsur selalu lebih besar daripada yang pertama?
2. Diskusikan mengapa titik leleh unsur-unsur golongan 2 lebih tinggi daripada golongan 1?

2.3. Penutup

2.3.1. Test Formatif

1. Mengapa logam-logam alkali bersifat elektro positif dan bagaimana kecenderungannya untuk membentuk ion positif?

2. Berikan dua contoh mineral dan tuliskan rumus molekulnya yang merupakan sumber logam golongan dua.
3. Kelarutan garam fluorida yang merupakan garam halida dari golongan 2, semakin naik dengan meningkatnya nomor atom unsur, jelaskan!
4. Apakah logam-logam golongan I dapat membentuk senyawa kompleks?
5. Bagaimana cara mendapatkan litium?

2.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

2.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 60% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini. Dosen pengampu siap membantu anda!

2.3.4. Rangkuman

- ✓ Unsur-unsur golongan 1 disebut kelompok alkali beranggotakan Li, Na, K, Rb Cs dan Fr, sedangkan golongan 2 disebut

kelompok alkali tanah beranggotakan Be, Mg, Ca, Sr, Ba dan Ra.

- ✓ Sifat fisik meliputi jari-jari logam, energi ionisasi, titik leleh, titik didih, potensial redoks dan energi disosiasi. Untuk unsur-unsur alkali (golongan 1) mempunyai jari-jari atom terbesar dalam satu periode yang berakibat pada rendahnya berat jenis unsur tersebut. Energi ionisasinya relatif lebih rendah sehingga mudah melepaskan elektron membentuk ion positif M^+ . Titik leleh dan titik didih unsur alkali relatif rendah dan semakin menurun dengan meningkatnya ukuran atom. Energi disosiasi berkurang secara teratur dari atas ke bawah dalam satu golongan.
- ✓ Pada golongan alkali tanah (golongan 2) jari-jari atomnya lebih kecil dibanding golongan 1 tetapi muatan intinya lebih besar. Sifat elektropositifnya tinggi sehingga mudah melepas elektron membentuk ion divalent M^{2+} . Jumlah elektron ikatannya dua kali lebih besar dibanding golongan 1 sehingga titik leleh, titik didih, kerapatan dan kekerasannya lebih besar dibanding golongan 1.
- ✓ Unsur-unsur dalam satu golongan mempunyai sifat kimia yang mirip. Tetapan hidrolisis berkurang dengan meningkatnya nomer atom sedangkan reaktivitasnya meningkat dengan berkurangnya potensial ionisasi. Umumnya unsur-unsur golongan 1 sangat reaktif terhadap semua reaktan kimia kecuali N_2 . Tingkat hidrolisis kation-kation logam golongan 2 lebih besar daripada golongan 1.

2.3.5. Kunci jawaban

1. Logam-logam alkali mempunyai elektron valensi satu (ns^1), untuk mencapai konfigurasi gas mulia lebih mudah dengan cara melepaskan satu elektron terluarnya sehingga terbentuk ion positif +1. Kecenderungan untuk melepaskan elektron terluar unsur-unsur golongan satu makin meningkat dengan meningkatnya bilangan kuantum utama unsur alkali, dengan makin tinggi bilangan kuantum utamanya maka jarak antara inti dengan elektron terluar makin jauh sehingga elektron makin mudah dilepaskan.

2. Beril merupakan mineral sumber berilium dengan rumus $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ Dolomit merupakan sumber magnesium dan kalsium dengan rumus $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.
3. Kelarutan garam fluorida untuk golongan 2, semakin meningkat dengan naiknya nomor atom, hal ini dikarenakan nomor atom semakin besar maka jari-jari atom unsur semakin besar pula dengan urutan $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, karena ukuran F^- yang kecil relatif terhadap M^{2+} , maka pada padatan garam terdapat banyak celah/rongga kosong dengan urutan $\text{MgF}_2 < \text{CaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{BaF}_2$ sehingga terjadi penurunan energi kisi. Energi kisi yang rendah akan lebih mudah larut.
4. Logam-logam golongan I dapat membentuk senyawa kompleks tetapi kestabilannya sangat rendah (terutama dengan ligan-ligan sederhana) dikarenakan rapat muatannya rendah, ikatan yang terbentuk sangat lemah.
5. Untuk mendapatkan litium dapat menggunakan cara mereduksi lelehan garam kloridanya dimana sistem harus bebas air. Karena jika terdapat air, maka air yang akan tereduksi bukan Li^+ .

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Huhey, J.E., 1983, "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", Harper Inc.
- Manku, G.S., 1980, "Theoretical Principles of Inorganic Chemistry", Mc Graw Hill
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & Hall Inc.

SENARAI

Elektron valensi: elektron di kulit terluar

Intermediat: keadaan antara yang sifatnya tidak stabil

Konfigurasi: susunan

Potensial ionisasi: energi yang diperlukan oleh atom untuk melepaskan elektron dari kulit terluarnya.

Rapat muatan: rasio muatan suatu ion terhadap ukuran/volume ion tersebut

Diamagnetik: tidak bersifat magnet
Inert: tidak bereaksi dengan zat lain

III

POKOK BAHASAN III UNSUR-UNSUR GOLONGAN 13 DAN 14

III.1. SUB POKOK BAHASAN UNSUR-UNSUR GOLONGAN 13

1.1. PENDAHULUAN

1.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang sifat-sifat, preparasi dan penggunaan unsur B, Al, Ga, In dan Tl serta bentuk-bentuk senyawa biner maupun ternernya.

1.1.2. Relevansi

Penguasaan tentang sub pokok bahasan ini akan memberikan pemahaman tentang sifat kimia dan fisika unsur yang akan berkontribusi pada pembelajaran pembentukan senyawa dan interaksinya dengan unsur lain. Pengetahuan tentang cara membuat/produksi dan kegunaan unsur/senyawa akan mempermudah dalam mempelajari aplikasinya di lingkungan.

1.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat unsur golongan 13, preparasi dan penggunaan unsur, pembentukan senyawa baik terner maupun biner.

2. Kompetensi Dasar

- Menyebutkan sifat fisika dan kimia unsur-unsur anggota golongan 13.
- Menguraikan cara preparasi dan penggunaan unsur-unsur anggota golongan 13.

- c. Menggambarkan pembentukan senyawa biner dan terner unsur-unsur golongan 13.

1.2. PENYAJIAN

1.2.1. Uraian

Unsur-unsur blok p terdiri dari unsur-unsur golongan 13 sampai dengan 18, dimana elektron valensi dari masing-masing unsur golongan ini mengisi orbital p. Dua golongan pertama diawali dengan boron dan karbon. Unsur-unsur golongan 13 semuanya adalah termasuk logam atau metalloid.

Dalam sebagian besar reaksi-reaksinya unsur-unsur golongan 13 berkelakuan sebagai elektrofil sedang senyawa-senyawa hidrogennya cenderung menjadi hidridanya dari pada protoniknya.

Unsur-unsur golongan 13 terdiri dari boron (B), aluminium (Al), gallium (Ga), indium (In) dan talium (Tl) dengan konfigurasi elektron $ns^2 np^1$ dengan $n = 2 - 6$. Boron merupakan unsur teringan dalam golongan 13 mempunyai sifat yang berbeda dengan unsur-unsur lain yang segolongan, dalam tabel periodik boron diletakkan pada garis batas antara logam dan non logam sedang unsur yang lain adalah logam yang cukup reaktif, karenanya boron bersifat sebagai semi konduktor sedang unsur yang lain bersifat sebagai konduktor .

Semua unsur golongan 13 mempunyai ukuran ion yang kecil dengan muatan yang besar, harga potensial ionisasinya tinggi karenanya unsur-unsur golongan 13 lebih cenderung membentuk senyawa kovalen.

Boron dalam senyawanya selalu dalam keadaan trivalent, sedang senyawa-senyawa tertentu dari unsur lain seperti gallium dan tellurium dapat berada dalam keadaan oksidasi yang lebih rendah, sebagai contoh dalam senyawa yang mengandung anion $[Ga_2Cl_6]^{2-}$, Ga berada dalam keadaan oksidasi formal +2 yang diperkirakan mempunyai ikatan logam-logam atau pada senyawa Ga_2Cl_4 , ternyata dalam senyawa ini Ga tidak berada dalam keadaan oksidasi +2 tetapi berada dalam keadaan oksidasi +1 dan +3 dan mempunyai rumus struktur $Ga^+[GaCl_4]^-$.

Tellurium pada keadaan oksidasi +1 lebih stabil dari pada keadaan oksidasi +3, adanya kecenderungan terbentuknya keadaan oksidasi +1 dapat diterangkan dengan adanya sepasang elektron pada orbital s dan satu elektron diorbital p maka untuk membentuk

senyawa kovalen pasangan elektron pada orbital s harus dipisahkan, hal ini perlu energi yang besar bila dibandingkan energi yang diperlukan untuk melepaskan elektron pada orbital p untuk membentuk senyawa ionik. Terbentuknya keadaan oksidasi +1 ini disebut sebagai efek pasangan inert, keadaan stabil dari keadaan oksidasi rendah disebabkan karena besarnya potensial ionisasi dari pasangan elektron pada orbital s, tetapi besarnya potensial ionisasi berkurang dengan meningkatnya nomer atom (ΔH_i untuk Ga, In dan Tl, berturut-turut 4916 ; 4501 ; 4820 kJmol⁻¹).

A. Sifat-sifat fisik unsur golongan 13

Titik leleh unsur-unsur bebasnya tidak mempunyai kecenderungan yang tertentu. Titik leleh yang tinggi dari boron hal ini berkaitan dengan strukturnya yang membentuk jaringan, sedang titik leleh yang sangat rendah dari gallium sulit diterangkan. Titik didih unsur-unsur bebasnya mempunyai pola kecenderungan mengikuti pola urutan yang sesuai dengan yang diharapkan untuk interaksi tipe logam.

Tabel 3.1 Sifat-sifat fisik unsur golongan 13

Unsur	MP (°C)	BP (°C)	X _{A-R}	PI ₁	R _{cov} (pm)	R ₃₊ (pm)
B	2300	2550	2,01	8,3	85	-
Al	660	2467	1,47	6,0	143	54
Ga	30	2403	1,82	6,0	135	62
In	157	2080	1,49	5,8	162	80
Tl	303	1457	1,44	6,1	170	88

Elektronegatifitas dan potensial ionisasi dari gallium menyimpang jauh dari pola kecenderungannya, hal ini dapat diterangkan dari muatan intinya. Dari boron ke aluminium bilangan kuantum bertambah satu dengan perbedaan muatan inti 8 proton, sedang dari aluminium ke gallium bilangan kuantum bertambah satu tetapi muatan intinya berbeda 18 proton, sepuluh elektron kelebihan tidak melindungi kelebihan proton pada basis satu untuk satu, akibatnya elektron valensi Ga mengalami tarikan oleh muatan inti efektif yang lebih besar dari yang diharapkan, karena itu

untuk ionisasi diperlukan energi yang lebih besar, hal ini juga menyebabkan elektronegatifitasnya menjadi besar.

Ukuran juga dipengaruhi oleh muatan inti efektif, jari-jari kovalen non polar dari Al kira-kira 68% lebih besar dari B, tetapi jari-jari Al dan Ga hampir sama. Perlindungan (*shielding*) yang tidak sempurna oleh elektron-elektron d akan mempengaruhi sifat-sifat dari beberapa unsur terutama unsur-unsur setelah unsur transisi yakni Ga ; Ge dan As. Hal yang sama terjadi pada indium dan talium.

Sifat elektropositif unsur-unsur golongan 13 semakin meningkat dengan bertambahnya nomer atom unsur. Pengisian elektron orbital p pada Ga, In dan Tl terjadi setelah pengisian orbital d terisi penuh, tetapi elektron pada orbital d tersebut tidak mampu melindungi elektron orbital p dari tarikan inti secara efektif, sehingga elektron orbital p terikat cukup kuat sehingga sifat elektropositifnya lemah.

B. Boron

Sifat Kimia Boron

Boron mempunyai banyak bentuk alotropi, semua strukturnya merupakan jaringan tiga dimensi yang saling berkaitan dengan ikatan kovalen yang terdelokalisasi, sedangkan unsur-unsur yang lain dari golongan 13 membentuk kisi-kisi metalik.

Sifat kimia boron lebih mirip dengan silikon(Si) dibandingkan dengan sifat-sifat unsur golongan 13 yang lain. Kemiripan sifatnya dengan silikon dan perbedaannya dengan aluminium adalah sebagai berikut:

1. Kesamaan dan kompleksitas asam-asam borat dengan asam silikat cukup menonjol, asam borat $B(OH)_3$ adalah asam lemah tetapi cukup asam dan tidak amfoter sedang $Al(OH)_3$ adalah basa dengan perilaku amfoter.
2. Hidrida-hidrida dari boron dan silikon adalah volatile, menyala secara spontan dan mudah terhidrolisa. Hidrida biner dari aluminium merupakan polimer padatan. Secara struktur boron hidrida mempunyai stoikiometri, konfigurasi dan ikatan yang tidak lazim karena sifatnya yang kekurangan (deficient) elektron.

3. Halida-halida boron (kecuali BF_3) seperti halida-halida silikon mudah terhidrolisa sedang halida aluminium dalam air hanya terhidrolisa secara parsial.
4. B_2O_3 dan SiO_2 sifat keasamannya sama, keduanya dapat melarutkan oksida-oksida logam (pada peleburannya) dan membentuk garam borat dan silikatnya. B_2O_3 dan SiO_2 keduanya mudah membentuk gelas dan sulit untuk mengkristal. Senyawa-senyawa okso tertentu dari B dan Si mempunyai struktur yang mirip terutama $(\text{BO}_2)_x$ linier dan ion $(\text{SiO}_3)_x$.

Preparasi dan Penggunaannya

Boron merupakan unsur kelimpahannya rendah, keberadaannya di alam terdapat dalam beberapa deposit, berada dalam bentuk boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dan Kermit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tourmalin adalah suatu kristal alumino silikat yang mengandung kira-kira 10% boron. Boron di alam terdiri dari dua isotop ^{10}B (19,6%) dan ^{11}B (80,4%).

Boron dengan kemurnian yang tinggi sulit dibuat karena titik lelehnya yang tinggi dan sifat korosifnya pada keadaan cair tinggi. Boron dengan kemurnian rendah (95 – 98%) dalam bentuk amorf dapat dibuat dengan mereduksi B_2O_3 dengan menggunakan Mg atau dengan reduksi elektrolitik KBF_4 dalam lelehan KCl atau KF.

Untuk memperoleh boron murni dapat dilakukan dengan cara pirolisis hidrida atau halida dari boron, cara yang baik adalah dengan mereduksi BCl_3 atau BBr_3 dengan H_2 di atas kawat tantalum yang dipanaskan. Metoda ini tidak dapat menghasilkan produk dalam skala besar (± 1 kg).

Senyawa-senyawa Biner dan Terner dari Boron

▪ Borida

Senyawa dari boron dengan unsur-unsur yang elektronegatifitasnya lebih rendah misal logam-logam atau senyawa dari boron dengan unsur-unsur metalloid seperti fosfor (P) dan arsen (As) disebut sebagai borida. Borida-borida umumnya merupakan zat-zat refractory (keras) dan inert secara kimia. Borida-borida sering mempunyai sifat fisik dan kimia yang tidak lazim misal ZrB_2 dan TiB_2 mempunyai sifat daya hantar listrik dan panas kira-kira sepuluh kali lebih besar dari daya hantar logam murninya dan titik lelehnya 1000°C lebih tinggi. Mono borida dari (P) dan As bersifat

sebagai semikonduktor pada suhu tinggi, sedang borida arsen yang lebih tinggi (AsB₆) bersifat inert terhadap serangan kimia.

▪ **Pembuatan Borida.**

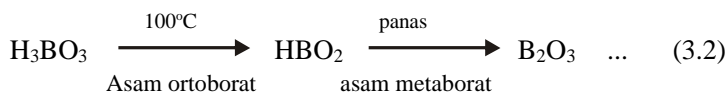
Dalam skala kecil borida dapat dibuat dengan kombinasi langsung antara unsur boron dengan logam atau oksida logam., sedang dalam skala industri logam atau oksida logam direaksikan dengan B₂O₃ dan karbon atau dengan B₄C.



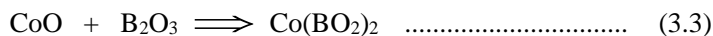
Komposisi borida-borida tidak mengikuti konsep umum stoikiometri, borida-borida tersusun dalam kisaran sebagai borida kaya logam (M₄B, M₃B, M₂B) dan borida kaya boron (MB₄, MB₆, MB₁₂).

▪ **Oksida Boron**

Oksida boron yang penting adalah B₂O₃ (boron seskuioksida) yang dapat diperoleh dengan melelehkan asam borat, lelehan ini biasanya membentuk suatu gelas yang sangat sulit mengkristal. Gelas tersusun dari cincin-cincin BO₃ yang saling berkaitan dengan jembatan atom oksigen dan orientasinya secara acak.



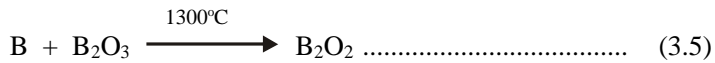
Senyawa B₂O₃ bersifat asam, bereaksi dengan air menghasilkan asam borat. Pemanasan B₂O₃ dengan oksida logam menghasilkan garam metaborat yang mempunyai warna karakteristik, tergantung dari jenis logamnya, cara ini sering digunakan untuk identifikasi logam.



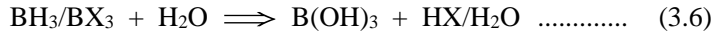
Reaksi B₂O₃ dengan oksida asam yang sangat kuat seperti fosfor dan arsen akan menghasilkan fosfat dan arsenat.



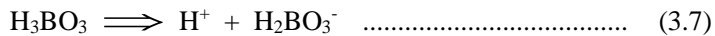
Reaksi lanjut B₂O₃ dengan boron pada suhu tinggi akan membentuk B₂O₂



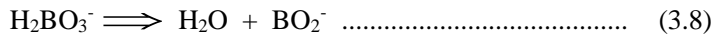
Asam borat dapat dibuat dengan menghidrolisa halida atau hidrida dari boron



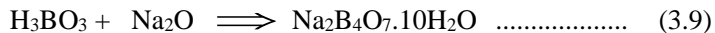
Asam borat adalah asam lemah, dalam air akan mengalami disosiasi.



Asam ortoborat



Banyak senyawa-senyawa borat yang terdapat di alam, biasanya berada dalam bentuk terhidrat. Borat anhidrat dapat dibuat dengan melelehkan asam borat dengan oksida logam dan borat terhidrat dapat dikristalkan dari larutannya.



Struktur anion dari borat bisa siklis atau linier yang tersusun dari unit-unit BO_3 atau BO_4

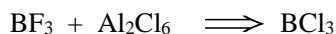
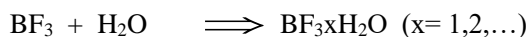
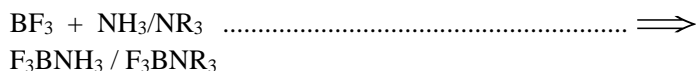
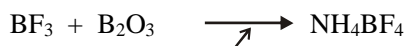
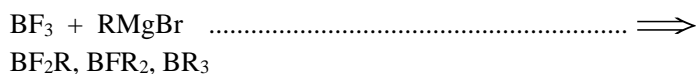
dengan atom oksigen sebagai penghubung. Garam metaborat yang banyak digunakan sebagai standar primer adalah $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Boron trihalida

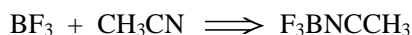
Senyawa-senyawa tipe BX_3 eksis untuk semua halogen. Campuran dua jenis halida akan terjadi reaksi kesetimbangan.



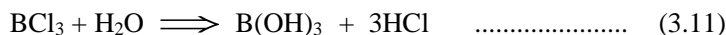
Reaksi redistribusi berlangsung melalui bentuk transisi $\text{F}_2\text{B}(\mu\text{-F})(\mu\text{-Cl})\text{BCl}_2$ yang selanjutnya terdissosiasi menjadi BFCl_2 dan BF_2Cl tetapi campuran tersebut belum bisa diisolasi. Senyawa BX_3 bersifat asam sehingga aktifitas kimianya merupakan fungsi asam Lewisnya. Kekuatan relatif halida-halida boron sebagai asam Lewis $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$, hal ini berlawanan dengan yang diharapkan bila dilihat dari pengaruh sterik atau elektronegatifitasnya. Beberapa reaksi boron halida dapat dilihat di bawah ini.



eter



Boron triklorida adalah cairan pada suhu ruang dibawah tekanan yang rendah. Sedang bentuk bromidanya mendidih pada 90 °C, BCl₃ dan BBr₃ lingkungan udara lembab berasap dan dalam air akan terhidrolisa sempurna.



Hidrolisa yang terjadi lebih cepat dibanding hidrolisa BF₃ hal ini menunjukkan bahwa keasaman Lewis nya lebih kuat dibanding BF₃, urutan keasamannya



C. Unsur-unsur Al, Ga, In dan Tl

Sifat-sifat

Aluminium merupakan logam berwarna putih, sifatnya keras dan kuat sangat elektropositif tetapi tahan terhadap korosi, hal ini karena terbentuknya lapisan oksida pada permukaannya yang melindungi aluminium dari serangan kimia lebih lanjut. Jika lapisan oksida dihilangkan missal dengan cara menggores atau dengan membentuk amalgamnya, akan terjadi serangan yang cepat oleh molekul air. Pada kondisi biasa logam aluminium akan mudah

diserang oleh basa alkali panas, halogen dan beberapa non logam lainnya. Lapisan oksida mempunyai pori yang bila dalam keadaan basah dapat memerangkap zat warna.

Aluminium larut dalam asam-asam mineral encer kecuali dalam asam nitrat pekat. Galium, Indium dan talium adalah logam putih yang sifatnya lunak, reaktif, mudah larut dalam asam-asam mineral, tetapi talium hanya larut secara lambat dalam asam sulfat dan asam klorida karena terbentuk garam Tl (I) yang hanya larut sebagian. Seperti halnya aluminium gallium larut dalam NaOH. Unsur-unsur Ga, In dan Tl bereaksi dengan cepat pada suhu ruang atau sedikit diatas suhu ruang.

Preparasi dan penggunaannya

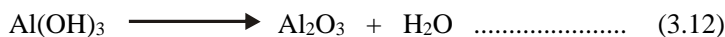
Aluminium adalah unsur logam yang kelimpahannya di kulit bumi besar (8,8% masa). Keberadaannya di alam sebagai mineral silikat seperti mika dan felspar, sebagai oksidanya bauksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) dan sebagai kreolit (Na_3AlF_6). Unsur-unsur lain (Ga, In, Tl) terdapat dalam jumlah kecil, Ga dan Tl terdapat dalam bijih aluminium dan seng, misalnya dalam bauksit mengandung Ga dan Tl namun kadarnya rendah kurang dari 1%.

Aluminium dapat diperoleh dengan melarutkan bauksit (sebagai bahan baku) dalam NaOH kemudian di endapkan dengan menggunakan karbon dioksida selanjutnya dilarutkan dalam kreolit pada suhu 800 sampai 1000 °C dan lelehannya dielektrolisa maka diperoleh logam aluminium murni. Bauksit dapat berada dalam tiga bentuk yakni $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$; $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ yang dikenal dengan boehmit yang di alam terdapat sebagai mineral daspore dan $\text{Al}(\text{OH})_3$.

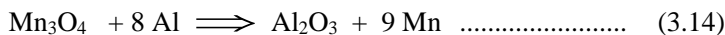
Senyawa-senyawa biner dan terner

Oksida aluminium (Al_2O_3) dikenal sebagai alumina mempunyai dua bentuk yakni bentuk $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bentuk α stabil pada suhu tinggi dan meta stabil pada suhu rendah, di alam bentuk α dijumpai sebagai korundum. Bentuk $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat dibuat dengan memanaskan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atau oksida terhidratnya pada suhu diatas 1000 °C sedang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dibuat dengan memanaskan oksida terhidratnya pada suhu sekitar 450 °C.

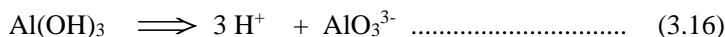
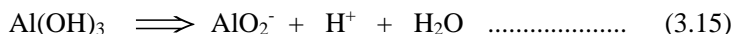
>100°C



α -Al₂O₃ sangat keras dan tahan terhadap serangan air dan asam sedang bentuk γ -Al₂O₃ mudah menyerap air dan larut oleh asam. Material β -Al₂O₃ mengandung ion-ion lain seperti Na⁺ dan Mg²⁺ dengan komposisi Na_{1,67}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇, material ini dapat berperan sebagai penukar ion, mempunyai daya hantar listrik yang tinggi dan merupakan bahan yang potensial sebagai elektrolit padat untuk baterai. Alumina banyak digunakan dalam kromatografi, katalis (sebagai pendukung). Aluminium mempunyai afinitas yang tinggi terhadap oksigen, karenanya aluminium banyak digunakan sebagai reduktor.



Al(OH)₃ bersifat amfoter, tetapi lebih sering bersifat basa sehingga bila direaksikan dengan asam akan menghasilkan garam yang mengandung ion Al terhidrat [Al(H₂O)₆]³⁺. Sebagai asam Al(OH)₃ akan memberikan garam aluminat yang mengandung ion [AlO₂]⁻ atau [AlO₃]³⁻.



Ion-ion aluminat dalam air berada dalam keadaan terhidrat AlO₂⁻.2H₂O dan AlO₃³⁻.3H₂O. Ion-ion tersebut sering dituliskan sebagai [Al(OH)₄]⁻ dan [Al(OH)₆]³⁻.

Oksida dan hidroksida dari gallium mirip dengan oksida dan hidroksida aluminium bersifat amfoter, mempunyai bentuk α -Ga₂O₃ dan γ -Ga₂O₃. Oksida dari gallium dapat dibuat dengan memanaskan garam nitrat, sulfat atau oksida terhidratnya. Oksida terhidratnya GaOOH dan Ga(OH)₃ analog dengan oksida terhidrat dari aluminium.

Oksida dari indium In₂O₃ dikenal hanya dalam satu bentuk, berwarna kuning dan bentuk terhidratnya In(OH)₃. Oksida dari talium (Tl₂O₃) berwarna coklat-hitam, pada suhu 100 °C mulai melepaskan oksigen membentuk Tl₂O. Reaksi garam-garam Tl(III)

dengan NaOH akan menghasilkan oksida sedang Al, Ga, dan In menghasilkan garam-garam basanya.

Aluminium, gallium dan talium dapat membentuk oksida-oksida campuran dengan logam-logam seperti Cr(III), Fe(II), Fe(III), dan Ti(IV) dalam jumlah kecil yang dikenal dengan batu mulia. Tabel 3.2 menunjukkan berbagai batu mulia yang merupakan campuran dari Al₂O₃ dengan sedikit campuran oksida.

Tabel 3.2 Berbagai batu mulia dan campuran oksida

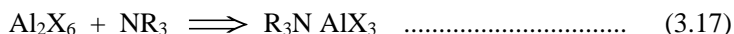
Batu mulia	Oksida campuran
permata nilam putih (safir)	-
permata nilam biru	Fe, Ti
permata nilam hijau	Co
permata nilam kuning	Ni, Mg
permata bintang	Ti
batu delima (rubi)	Cr

Campuran oksida aluminium, gallium dan talium dengan oksida unsur lain dengan perbandingan yang lebih besar seperti spinel (MgAl₂O₄) dan krisoberil (BeAl₂O₄). Spinel mempunyai struktur M²⁺M³⁺O₄.

Halida-Halida

Unsur-unsur Al, Ga, In dan Tl dapat membentuk garam-garam halida. Khusus untuk senyawa TlI₃ diperoleh dengan menambahkan iodin kedalam talloiodidanya Tl⁺I₃⁻ (bukan talium (III)iodida).

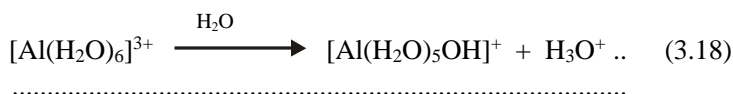
Fluorida-fluorida dari Al, Ga, dan In semuanya mempunyai titik leleh tinggi berturut-turut 1290, 950 dan 1170 °C sedangkan klorida, bromida dan iodida unsur-unsur tersebut mempunyai titik leleh lebih rendah. Halida-halida unsur tersebut mudah larut dalam pelarut-pelarut non polar seperti benzen dimana halida tersebut dalam bentuk dimmer. Halida Al₂X₆ mempunyai entalpi disosiasi dua kali entalpi AlX₃ yang menunjukkan bahwa konfigurasi X disekitar Al bukan tetrahedral., dimmer dapat dipecah dengan mereaksikannya dengan amina



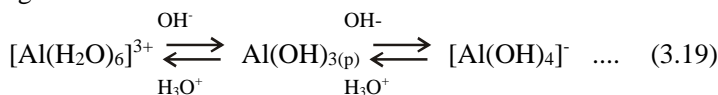
Halida-halida larut dalam air dan menghasilkan larutan asam, jika ditinjau kelarutan dari garam-garam halida dari aluminium dalam air dapat dilihat dari dua hal yaitu:

1. Al^{3+} ukurannya kecil, muatan ionnya besar sehingga jika bergabung dengan anion kecil muatan tinggi maka bentuk padatan yang dihasilkan mempunyai energi kisi yang tinggi akibatnya senyawa tersebut sukar larut dalam air sebagai contoh kelarutan Al_2O_3 dan AlF_3 dalam air rendah ($\sim 0,07\text{M}$), sedang klorida, bromida dan iodida dari aluminium (bersifat kovalen) sangat mudah larut dalam air.
2. Energi hidrasi Al^{3+} besar (-4313kJmol^{-1}), artinya Al^{3+} mampu mengikat molekul air sehingga beberapa garam aluminium mengkristal dari larutannya dalam bentuk garam terhidrat $\text{Al X}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3^-$). Untuk $\text{X} = \text{NO}_3^-$ n berharga 9.

Larutan garam Al^{3+} bersifat asam karena bentuk terhidratnya mengalami hidrolisis.

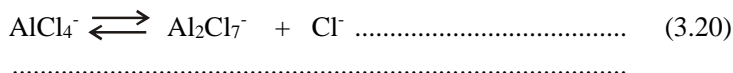


sedang dalam suasana basa



Persamaan tersebut menunjukkan sifat amfoter dari $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan juga Al_2O_3 bahwa kedua senyawa tersebut dapat larut dalam asam maupun basa. Garam AlCl_3 dalam pelarut alkohol membentuk ion tersolvasi seperti $[\text{Al}(\text{MeOH})_6]^{3+}$, hal yang sama terjadi pada pelarut aseton dan asetonitril.

Campuran lelehan garam $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ (titik leleh 173°C) banyak digunakan sebagai medium untuk reaksi elektrolitik, kesetimbangan terjadi pada $175\text{-}300^\circ\text{C}$.





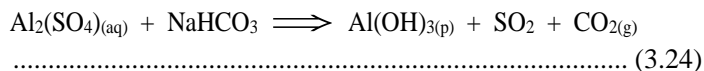
Unsur-unsur Al, Ga, In dan Tl dapat membentuk senyawa-senyawa karbida, nitrida, fosfida dan sulfida bila berinteraksi langsung dengan unsur-unsurnya. Aluminium karbida (Al_4C_3) terbentuk pada suhu $1000^\circ - 2000^\circ\text{C}$, reaksinya dengan air akan menghasilkan metana.

Aluminium bereaksi secara langsung dengan nitrogen membentuk aluminium nitrida, gallium nitrida diperoleh dengan mereaksikan gallium dengan NH_3 pada suhu 600 hingga 1000°C dan indium tidak bisa. Nitrida indium diperoleh dengan pirolisa $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$.

Garam sulfat dari aluminium dapat dibuat dengan mereaksikan oksidanya dengan asam sulfat, garam ini digunakan sebagai bahan pemadam api jenis busa.

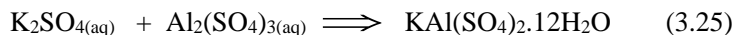


$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)_{(aq)}$ dapat dikristalkan menjadi garam terhidratnya $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.



Campuran $\text{Al}(\text{OH})_{3(p)}$ dan $\text{CO}_{2(g)}$ berupa busa yang dimantapkan oleh bahan pengemulsi, busa yang terbentuk akan menyelimuti obyek yang terbakar dan memadamkan api.

Reaksi antara aluminium sulfat dengan garam sulfat dari kalium akan membentuk senyawa yang dikenal dengan nama alum atau tawas



Potas alum/alum/tawas

Alum mempunyai rumus $\text{M(I)M(III)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dimana M(I) = apa saja kecuali Li, (umumnya K atau NH_4^+), M(III) = Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Re, Ir. Alum banyak digunakan dalam proses pewarnaan tekstil, bahan yang akan diwarnai direndam dalam larutan alum, hidrolisa yang terjadi menghasilkan $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

selanjutnya dipanaskan dengan uap maka $\text{Al}(\text{OH})_3$ akan terendapkan pada serat tekstil, zat warna yang diberikan akan terserap oleh $\text{Al}(\text{OH})_3$.

1.2.2. Latihan-latihan

1. Diskusikan mengapa energi ionisasi dan elektronegatifitas unsur Ga menyimpang jauh dari pola kecenderungan unsur golongan 13?
2. Apa yang terjadi jika Aluminium direaksikan dengan NaOH?

1.3. Penutup

1.3.1. Test Formatif

1. Mengapa unsur Tl (tellurium) lebih stabil sebagai Tl^+ daripada Tl^{3+} ?
2. Apakah boron memiliki kemiripan sifat dengan silikon? Beri contoh!
3. Mengapa aluminium sering digunakan sebagai reduktor?
4. Bagaimana cara memperoleh tawas?
5. Tuliskan bentuk-bentuk senyawaan oksida dari golongan 13!

1.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

1.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

1.3.4. Rangkuman

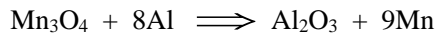
- ✓ Unsur-unsur golongan 13 terdiri dari boron (B), aluminium (Al), gallium (Ga), indium (In) dan tallium (Tl) dengan konfigurasi elektron $ns^2 np^1$, dengan $n=2-6$. Boron merupakan unsur teringan dari golongan ini, memiliki sifat semikonduktor sedangkan unsur lainnya merupakan konduktor. Perbedaan sifat antara boron dengan unsur lain pada golongan yang sama muncul karena pada boron semua strukturnya merupakan jaringan tiga dimensi yang saling berkaitan dengan ikatan kovalen sedangkan pada unsur lainnya berupa kisi-kisi metalik.
- ✓ Unsur-unsur golongan 13 memiliki ukuran ion kecil tetapi muatannya besar, selain itu energi ionisasinya besar sehingga cenderung membentuk senyawa kovalen. Sifat elektropositifnya semakin meningkat dengan bertambahnya nomor atom.
- ✓ Boron dapat dibuat dengan (1) mereduksi B_2O_3 menggunakan Mg, (2) reduksi elektrolitik KBF_4 dalam lelehan KCl atau KF, (3) mereduksi BCl_3 atau BBr_3 dengan H_2 pada kawat tantalum yang dipanaskan.
- ✓ Senyawa-senyawa biner dan terner dari boron antara lain borida, oksida boron, boron trihalida. Untuk unsur lain berupa oksida-oksida seperti oksida aluminium (Al_2O_3), Ga_2O_3 , In_2O_3 dan Tl_2O_3 . Unsur Al, Ga dan Tl dapat membentuk oksida campuran dengan logam-logam Cr (III), Fe (II), Fe (III) dan Ti (IV) dalam jumlah kecil yang disebut dengan batu mulia. Unsur Al, Ga, In dan Tl juga dapat membentuk garam-garam halida.

1.3.5. Kunci Jawaban

1. Tellurium lebih menyukai sebagai Tl^+ karena pada orbital s terdapat sepasang elektron sedangkan pada orbital p terdapat

satu elektron, sehingga untuk membentuk ikatan kovalen pasangan elektron pada orbital s tersebut harus dipisahkan. Energi yang diperlukan untuk memisahkan pasangan elektron ini lebih besar daripada energi untuk melepaskan elektron pada orbital p (untuk membentuk ikatan ionik).

2. Ya, Boron memiliki kemiripan sifat dengan silikon yaitu sifat kimianya. Contohnya adalah baik B_2O_3 maupun SiO_2 memiliki sifat keasaman yang sama, keduanya dapat melarutkan oksida-oksida logam dan membentuk asam borat dan asam silikat. Selain itu keduanya mudah membentuk gelas dan sulit mengkristal.
3. Aluminium sering digunakan sebagai reduktor karena unsur ini mempunyai afinitas yang tinggi terhadap oksigen, sebagai contoh dapat dilihat pada reaksi dibawah ini



4. Tawas dapat diperoleh dengan cara mereaksikan garam aluminium sulfat ($Al_2(SO_4)_3$) dan garam kalium sulfat (K_2SO_4) atau ammonium sulfat ($(NH_4)_2SO_4$) sehingga terbentuk garam rangkap $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. atau $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
5. Bentuk-bentuk senyawaan oksida dari golongan 13 adalah
B : B_2O_3
Al : Al_2O_3
Tl : Tl_2O_3
In : In_2O_3
Ga: Ga_2O_3

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Huhey, JE.,1983, "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", Harper Inc.
- Manku,GS., 1980, "Theoretical Principles of Inorganic Chemistry", Mc Graw Hill
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & Hall Inc.

III.2. SUB POKOK BAHASAN UNSUR-UNSUR GOLONGAN 14

2.1. PENDAHULUAN

2.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang sifat-sifat, preparasi dan penggunaan unsur C, Si, Ge, Sn dan Pb serta bentuk-bentuk senyawa biner maupun ternernya.

2.1.2. Relevansi

Penguasaan tentang sub pokok bahasan ini akan memberikan pemahaman tentang sifat kimia dan fisika unsur yang akan berkontribusi pada pembelajaran pembentukan senyawa dan interaksinya dengan unsur lain. Pengetahuan tentang cara membuat/produksi dan kegunaan unsur/senyawa akan mempermudah dalam mempelajari aplikasinya di lingkungan.

2.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat unsur golongan 14, preparasi dan penggunaan unsur, pembentukan senyawa baik terner maupun biner.

2. Kompetensi Dasar

- a. Menyebutkan sifat fisika dan kimia unsur-unsur anggota golongan 14.
- b. Menguraikan cara preparasi dan penggunaan unsur-unsur anggota golongan 14.
- c. Menggambarkan pembentukan senyawa biner dan terner unsur-unsur golongan 14.

2.2. PENYAJIAN

2.2.1. Uraian

A. Sifat-sifat umum golongan 14

Unsur-unsur golongan 14 terdiri dari karbon (C), silikon (Si), germanium (Ge) timah putih (Sn) dan timah hitam (Pb) dengan konfigurasi elektron $ns^2 np^2$ dimana $n=2-6$. Sifat-sifat unsur-unsur golongan 14 sangat bervariasi, karbon merupakan unsur non logam,

Si utamanya non logam, Ge adalah metalloid (semi logam) sedang Sn dan Pb adalah logam. Sifat –sifat yang lain diberikan pada tabel 3.3.

Tabel 3.3 Beberapa sifat unsur-unsur golongan 14

Unsur	MP (°C)	BP (°C)	EI ₁ kJmol ⁻¹	EI ₂ kJmol ⁻¹	EI ₃ kJmol ⁻¹	EI ₄ kJmol ⁻¹	EN	R _{cov} (°Å)
C	3550	4827	1086	2353	4618	6512	2,5-2,6	0,77
Si	1410	2355	786,3	1577	3228	4355	1,8-1,9	1,17
Ge	937	2830	760	1537	3301	4410	1,8-1,9	1,22
Sn	231,9	2260	708,2	1411	2942	3928	1,8-1,9	1,40
Pb	327,5	1744	715,3	1450	3080	4082	1,8	1,44

Unsur-unsur golongan 14 mempunyai kecenderungan untuk berketenasi yaitu kecenderungan untuk berikatan diantara unsur-unsurnya sendiri, kecenderungan untuk berketenasinya tidak sama, dengan urutan sebagai berikut:



Hal ini menunjukkan menurunnya kuat ikatan dari C-C, Si-Si, Ge-Ge, Sn-Sn, dan Pb-Pb.

Kekuatan ikatan kovalen tunggal unsur-unsur golongan 14 dengan unsur-unsur golongan lain secara umum berkurang dengan meningkatnya nomer atom, energi-energi ini tidak mencerminkan mudahnya heterolisis ikatan.

Tabel 3.4 Energi ikat rata-rata (kJ mol⁻¹) unsur dengan unsur lain

Unsur	M-M	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	356	416	-	485	327	285	213	336
Si	210-250	323	250-335	582	391	310	234	368
Ge	190-210	290	255	465	356	276	213	-
Sn	105-145	252	193	-	344	272	187	-

Senyawa-senyawa yang mempunyai ikatan Si-F atau Si-Cl adalah sangat reaktif. Karena pemisahan (polarisasi) muatan dalam ikatan Si^{δ+}—Cl^{δ-} maka SiCl lebih reaktif dibanding ikatan Si—C meskipun energi ikat Si—C lebih rendah dari energi ikat Si—Cl.

Senyawa-senyawanya dari unsur golongan 14 berada dalam keadaan tetravalent. Potensial ionisasinya sangat tinggi sehingga jarang ditemukan sebagai ion 4+, sedangkan harga elektronegatifitas unsur-unsurnya tidak mengalami penurunan yang teratur dari Si ke

Pb dan perbedaannya sangat kecil (tidak nyata), karena harganya sangat rendah maka sulit untuk membentuk ion $4-$.

Keadaan valensi yang lebih rendah (divalen) dapat terbentuk pada karben Si, Ge dan Sn (analog dengan MR_2), terbentuknya keadaan divalen disebabkan oleh adanya pasangan inert. Kestabilan keadaan divalent meningkat dengan meningkatnya nomer atom dan senyawanya bersifat ionik dan Sn^{2+} dan Pb^{2+} bersifat sebagai reduktor.

B. Karbon

Karbon mempunyai isotop dengan komposisi $^{12}C = 98,89\%$ dan $^{13}C = 1,11\%$, sedang ^{14}C merupakan kelumit dan bersifat radio aktif, ^{14}C terbentuk di atmosfer karena tumbukan neutron berenergi tinggi dengan ^{14}N . Karbon di alam banyak terdapat sebagai senyawa-senyawa organik maupun anorganik.



Karbon di alam dapat dijumpai sebagai senyawa-senyawa organik maupun anorganik. Sebagai senyawa anorganik di alam banyak terdapat dalam bentuk garam-garam karbonatnya. Karbon dalam bentuk bebas ada dalam dua bentuk allotropi (kristal) yaitu bentuk grafit dan intan, keduanya mempunyai sifat fisik dan kimia yang berbeda disebabkan karena adanya perbedaan susunan maupun ikatan dari atom-atom karbon.

Intan lebih rapat ($3,51 \text{ g/cc}$) dibanding grafit ($2,22 \text{ g/cc}$) tetapi grafit lebih stabil pada kondisi atmosfer (normal), intan sifatnya keras, indeks refraktif dan titik lelehnya tinggi tetapi konduktivitas termalnya rendah. Pada struktur intan setiap atom karbon berikatan dengan yang lain membentuk suatu susunan polimer tiga dimensi, hal ini yang menyebabkan intan mempunyai titik leleh dan kekerasan yang tinggi. Intan banyak digunakan untuk perhiasan, pemotong kaca dan untuk mata bor.

Pada grafit atom-atom karbon tersusun sedemikian rupa membentuk polimer dua dimensi yang merupakan lembaran-lembaran, selanjutnya lembaran-lembaran tersebut tersusun secara paralel. Diantara lembaran-lembaran tersebut bekerja gaya Van der Waals yang relatif lemah, karenanya grafit bersifat lunak dan

lembaran-lembaran tersebut relatif mudah untuk dipisahkan. Grafit banyak digunakan untuk bahan baterai dan dalam reaktor nuklir.

Karbon amorf, karbon hitam, jelaga, arang dan lain-lain semuanya merupakan bentuk mikrokristalin dari grafit. Sifat fisiknya tergantung pada sifat (alami) dan besarnya luas permukaan. Bahan-bahan ini dapat menghantarkan arus listrik dan mempunyai reaktifitas kimia yang tinggi karena adanya gugus-gugus yang teroksidasi pada permukaannya dan mudah menginterkalasi (menyisipkan) molekul-molekul lain .

Grafit banyak digunakan untuk bahan baterai dan dalam reaktor nuklir., grafit dan karbon amorf juga digunakan sebagai pendukung logam Pd, Pt dan logam lain dalam katalis., karbon aktif sering digunakan sebagai adsorben. Serat grafit dibuat dengan pirolisa polimer organik (poliakrilonitril, ester poliakrilat atau selulosa) pada suhu 1500 °C atau lebih.

B.1. Senyawa Biner dan Terner dari karbon

Senyawa non molekuler dari karbon

Senyawa-senyawa karbida terbentuk dari unsur karbon dengan unsur-unsur yang elektronegatifitasnya lebih rendah. Senyawa-senyawa karbida dapat dibuat dengan cara berikut:

1. Penggabungan langsung unsur-unsurnya pada suhu tinggi (≥ 2200 °C)
2. Memanaskan senyawa-senyawa logam terutama oksida logam dengan karbon
3. Memanaskan logam dalam uap hidrokarbon yang sesuai
4. Karbida-karbida Cu, Ag, Au dan Zn juga disebut sebagai asetilida-asetilida, dibuat dengan melewati asetilen kedalam larutan garam logam.

Unsur Cu, Ag dan Au dengan larutan garam amoniakal dari kation univalent akan terbentuk Cu_2C_2 , Ag_2C_2 dan Au_2C_2 . Sifat Cu dan Ag asetilida adalah eksplosif, sensitif terhadap panas dan kejutan mekanik. Asetilida dari Zn dan Cd dibuat dengan melewati asetilen ke dalam larutan petroleum dari senyawa-senyawa dialkil. Berdasarkan ikatannya senyawa-senyawa karbida dapat dibedakan menjadi:

- a. **Karbida-karbida garam.**

Logam-logam yang paling elektropositif membentuk karbida yang mempunyai sifat fisik dan kimia seperti garam yaitu bersifat ionik. Kristal tak berwarna dan terhidrolisa oleh air atau asam encer pada suhu normal membentuk hidrokarbon yang berkenaan dengan anion $C^{4-}(CH_4)$, $C^{2-}(C_2H_2)$ dan C_3^{4-} , contoh Be_2C dan Al_4C_3 .

b. **Karbida intersisial**

Sifat-sifat karbida ini mempunyai titik leleh, kekerasan dan daya hantar logam yang tinggi.

c. **Karbida kovalen**

Karbida berilium (Be_2C) secara partial kovalen, keduanya mempunyai ukuran dan elektronegatifitas yang hampir sama. Si dan B membentuk karbida kovalen yang sempurna, silikon karbida SiC dikenal sebagai karborundum sifatnya sangat keras, tidak bisa dilebur dan secara kimia merupakan material yang stabil. Boron karbida (B_4C) juga sangat keras, tidak bisa dilebur dan inert.

B.2. Halida-halida karbon

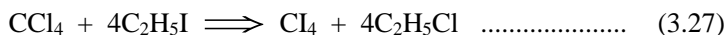
Karbon tetra fluorida (CF_4) adalah senyawa yang sangat stabil, merupakan hasil fluorinasi senyawa karbon. Fluorinasi silikon karbida juga akan menghasilkan senyawa yang analog adalah SiF_4 yang mudah di pisahkan dengan jalan mengalirkan campuran tersebut melalui larutan $NaOH$ 20%, CF_4 tidak bereaksi sedang SiF_4 akan terhidrolisa, hal ini dikarenakan CF_4 keadaannya sudah jenuh sedang SiF_4 mempunyai orbital d yang kosong dapat digunakan untuk mengikat OH^- dari air.

Karbon tetraklorida (CCl_4) merupakan pelarut yang sering digunakan, senyawa ini mudah terdekomposisi oleh proses fotokimia (adanya sinar) dan mudah memberikan klorinya ke substrat lain. Radikal CCl_3 dapat terbentuk secara simultan pada suhu tinggi ($300-500^\circ C$), radikal ini sering digunakan untuk mengubah oksida-oksida menjadi kloridanya. Kloroform ($CHCl_3$) juga pelarut yang sering digunakan, sama seperti CCl_4 keduanya bersifat toksis, sedangkan DDT adalah insektisida murni.

Karbon tetrabromida adalah suatu padatan yang berwarna kuning pucat pada suhu ruang, tidak larut dalam air dan pelarut-

pelarut polar lain tetapi larut dalam beberapa pelarut non polar seperti bensen.

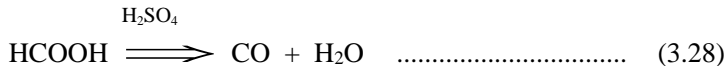
Karbon tetraiodida (CI₄) adalah bahan kristalin berwarna merah terang berbau seperti iodine. Senyawa CI₄ mudah terdekomposisi oleh panas atau sinar menghasilkan iodine dan tetra iodo etilen, CI₄ larut dalam bensen tidak larut dalam air dan alkohol tetapi pada suhu yang lebih tinggi dapat diserang oleh air dan alkohol. CI₄ dibuat dengan mereaksikan CCl₄ dengan etil iodida dengan adanya AlCl₃.



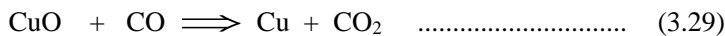
Halida-halida karbonil X₂CO (X = F, Cl, Br) atau campuran missal FCICO merupakan senyawa-senyawa yang tidak stabil terhadap hidrolisa.

B.3. Oksida-oksida Karbon

Ada empat oksida karbon yang dikenal stabil meliputi CO, CO₂, C₃O₂ dan C₁₂O₉ sedangkan oksida karbon dari C₂O, C₂O₃ dan CO₃ bersifat tidak stabil. Karbon monoksida (CO) dapat dibuat dengan membakar karbon dengan oksigen yang terbatas atau dehidrasi asam format dengan asam sulfat.



Gas karbon monoksida mudah terbakar di udara dengan menghasilkan panas, karena itu gas CO dapat digunakan sebagai bahan bakar. Gas CO sangat beracun, membentuk kompleks berwarna merah terang dengan hemoglobin darah, bereaksi dengan logam-logam alkali dalam ammonia cair membentuk karbonil logam alkali yang berupa padatan putih yang mengandung ion [OCCO]²⁻serta dapat berperan sebagai reduktor untuk oksida logam.

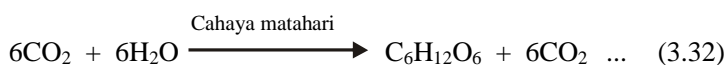


Karbon dioksida dapat diperoleh dari pembakaran karbon atau hidrokarbon atau dari kalsinasi CaCO₃ atau dengan mereaksikan asam encer dengan CaCO₃. Karbon dioksida bersifat asam, dapat direduksi menjadi methanol, asam format, asam oksalat atau metana, CO₂ dalam air akan membentuk asam karbonat yang tidak stabil,

pada reaksinya dengan basa akan menghasilkan garam karbonat dan bikarbonatnya.



Karbon dioksida merupakan zat yang penting dalam proses fotosintesa dalam tumbuh-tumbuhan, dengan air dan oleh adanya sinar matahari akan membentuk glukosa. Dalam sistem pernafasan glukosa akan dirombak oleh oksigen menghasilkan energi dan melepaskan CO₂.



Karbon suboksida (C₃O₂) merupakan gas yang berbau menyengat, dibuat dengan cara dehidrasi asam malonat menggunakan P₂O₅ dalam vakum pada suhu 140 – 150 °C. Senyawa C₃O₂ berstruktur linier O=C=C=C=O, senyawa ini stabil pada suhu –78 °C tetapi pada suhu 25 °C akan terpolimerisasi membentuk suatu produk yang berwarna kuning sampai violet. Hidrolisa dari suboksida akan menghasilkan asam malonat.



Senyawa C₁₂O₉ merupakan senyawa anhidrida dari asam melitat C₆(COOH)₆.

C. UNSUR-UNSUR Si, Ge, Sn DAN Pb

C.1. Keberadaan, isolasi dan sifat-sifatnya

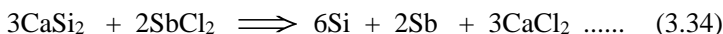
Silikon (Si) kelimpahannya besar di kulit bumi (28% berat), silikon di alam terdapat sebagai mineral-mineral silikat sedangkan Sn dan Pb termasuk unsur-unsur yang relatif jarang (~ 10⁻³ % berat) tetapi dikenal karena manfaatnya yang besar dalam bidang industri dan relatif mudah diperoleh dari sumber alamnya.

Silikon diperoleh dengan cara mereduksi SiO₂ menggunakan karbon atau kalsium karbida (CaC₂) dalam dapur listrik. Germanium (Ge) dibuat dengan cara yang sama yaitu mereduksi oksidanya (GeO₂) dengan menggunakan karbon atau H₂. Si dan Ge digunakan sebagai semikonduktor, untuk memperoleh Si yang tingkat kemurniannya sangat tinggi dapat dilakukan dengan cara:

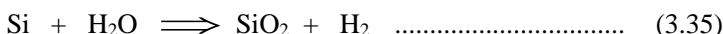
- Destilasi fraksinasi dari halide-halidanya missal SiHCl_3
- Mereduksi halida-halidanya dengan H_2
- Dekomposisi termal SiH_4

Timah (Sn) dan timbal (Pb) diperoleh dari bijihnya dengan berbagai cara, yang sering dilakukan dengan cara mereduksi oksida-oksida dengan karbon, hasil yang diperoleh dimurnikan dengan cara melarutkannya dalam asam selanjutnya logam diendapkan dengan cara elektrokimia.

Silikon kurang reaktif, dengan halogen akan membentuk tetrahalidanya, dengan basa akan membentuk silikat, tidak bereaksi dengan asam kecuali asam fluorida. Si yang reaktif dibuat dengan cara sebagai berikut:



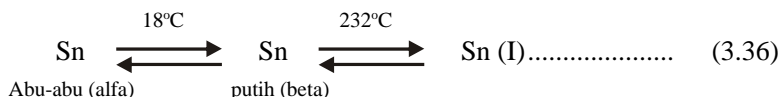
Si direaksikan dengan air akan menghasilkan silika oksida



Germanium (Ge) sedikit lebih reaktif dibanding Si, dapat larut dalam asam sulfat dan asam nitrat pekat. Sn dan Pb dapat larut dalam berbagai asam dan mudah diserang oleh halogen, bereaksi secara lambat dengan alkali dingin tetapi bereaksi cepat dengan alkali panas membentuk stanat dan plumbat.

Silikon dan germanium mempunyai struktur yang mirip dengan intan, keadaan atau bentuk yang lebih rapat dapat dibuat dengan menggunakan tekanan yang tinggi.

Timah mempunyai dua bentuk kristalin, kesetimbangan yang terjadi sebagai berikut:

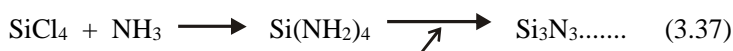


Timah abu-abu (α -Sn) pada 20°C kerapatannya 5,75 dengan struktur seperti intan, bentuk logamnya β atau timah (Sn) putih pada suhu yang sama kerapatannya 7,31 dengan struktur kisi kemasan rapat terdistorsi.

Timbal (Pb) hanya mempunyai satu bentuk logam, Pb lebih cenderung berada dalam bentuk divalen, sedang stabilitas ikatan Pb-Pb relatif rendah .

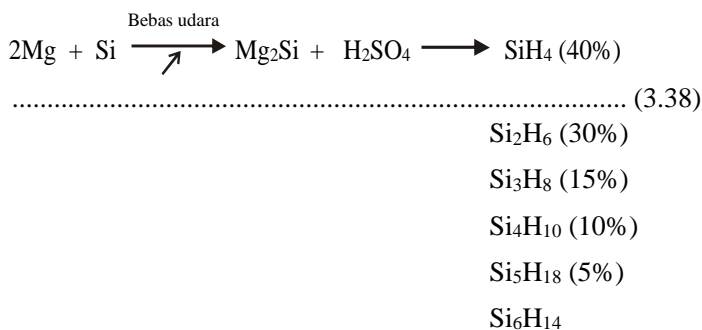
C.2. Senyawa-senyawa biner dan terner

Silikon dan germanium atau oksida-oksida Si dan Ge dapat bereaksi dengan logam alkali atau magnesium membentuk berbagai silisida atau germanida, beberapa diantaranya bersifat sebagai semikonduktor. Silikon nitrida (Si₃N₃) dibuat dengan memanaskan Si(NH₂)₄.

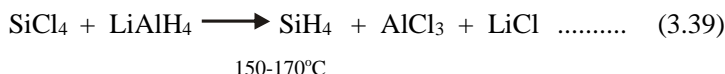


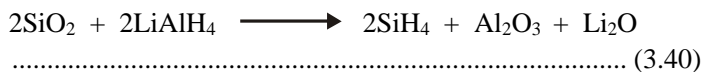
Semua unsur golongan 14 dapat membentuk senyawa hidridanya, silikon membentuk sejumlah hidrida jenuh yang disebut dengan silana (analog dengan alkana), semua senyawa hidridanya tidak berwarna.

Hidrolisa magnesium silisida (Mg₂Si) dalam asam sulfat atau asam fosfat akan menghasilkan silana campuran.

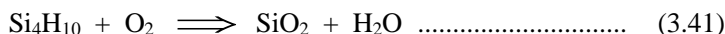


Dalam skala kecil monosilana dapat dibuat dengan memanaskan SiO₂ dengan LiAlH₄ pada suhu 150 – 170 °C, atau dengan mereduksi SiCl₄ dengan LiAlH₄.





Silana merupakan reduktor kuat, mudah terbakar di udara dan mudah terhidrolisa dalam suasana basa.



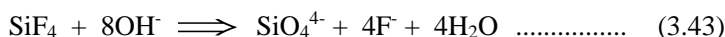
Hanya SiH₄ dan Si₂H₆ yang stabil pada 25 °C, silana yang lebih tinggi akan terurai menjadi mono dan disilana. Mono dan di germana serta Ge₃H₈ dapat dibuat dengan memanaskan GeO₂ dengan LiAlH₄ atau dengan mereaksikan NaBH₄ dengan GeO₂ dalam larutan asam. Sifat-sifat germana mirip dengan sifat-sifat silana tetapi germana kurang mudah terbakar dan tahan terhadap hidrolisa, bahkan GeH₄ tidak terpengaruh oleh adanya NaOH 30%.

Stanana (SnH₄) dan plumbana (PbH₄) adalah satu-satunya hidrida unsur tersebut yang dapat terbentuk, dibuat dengan mereaksikan SnCl₄ dan LiAlH₄ dalam pelarut eter pada suhu -30 °C, SnH₄ mudah terdekomposisi dan pada 0 °C menghasilkan β-Sn.

Senyawa SnH₄ stabil terhadap asam dan basa encer tetapi dengan NaOH 2,5M akan terdekomposisi menjadi Sn dan stanat. Stanana mudah teroksidasi dan dapat digunakan sebagai reduktor senyawa-senyawa organik seperti C₆H₅CHO dan C₆H₅NO₂. Plumbana (PbH₄) hanya terbentuk jika paduan Mg-Pb terhidrolisa oleh asam.

C.3. Senyawa-senyawa halida

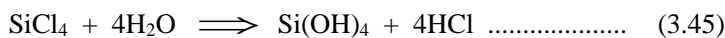
Senyawa fluorida dari Si, Ge, Sn dan Pb dibuat dengan fluorinasi senyawa halida lainnya atau dengan kontak langsung. GeF₄ lebih baik dibuat dengan memanaskan BaGeF₆. Tetra fluoro dari Si dan Ge terhidrolisa oleh air pada oksida-oksida terhidratnya dan menghasilkan F₃SiOSiF₃. Hidrolisa SiF₄ oleh alkali akan membentuk anion silikat.



Dalam lingkungan HF yang berlebih akan terbentuk MF_6^{2-} , sedang SnF_4 merupakan suatu polimer.



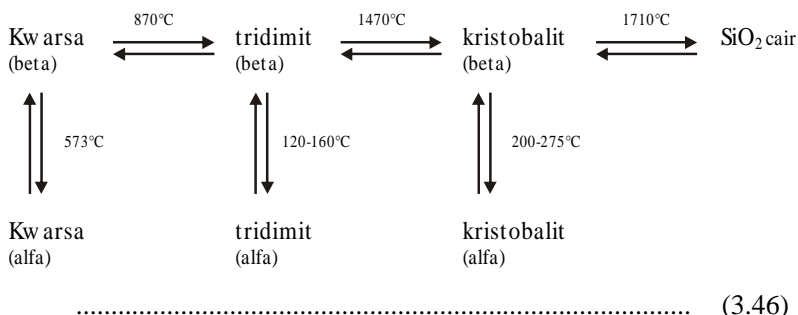
Semua senyawa kloridanya terhidrolisa sempurna oleh air membentuk asam silikat.



Jika hidrolisa dengan pelan-pelan dapat menghasilkan $\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$ dan $(\text{Cl}_3\text{SiO})_2\text{SiCl}_2$. Senyawa GeCl_4 dan GeBr_4 tidak mudah terhidrolisa, sedang SnCl_4 dan PbCl_4 terhidrolisa sempurna, adanya kelebihan asam akan membentuk kloroanion.

C.4. Oksida-oksida

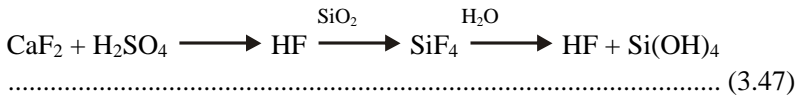
Silika (SiO_2) mempunyai tiga bentuk yakni bentuk kwarsa, kristobalit dan tridimit, setiap bentuk mempunyai struktur yang berbeda. Interkonversi dari ketiga bentuk tersebut dapat terjadi karena perubahan suhu.



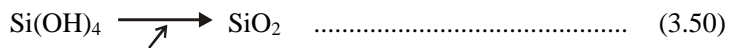
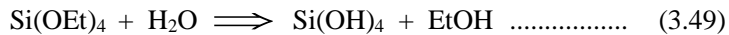
Semua Si dalam silika mengikat empat atom oksigen membentuk unit-unit tetrahedral dengan Si sebagai atom pusat. Ketiga bentuk kwarsa berbeda dalam susunan unit-unit SiO_4 nya, kwarsa mempunyai struktur helik, pada kristobalit atom Si sama seperti atom C pada intan sedang atom O terletak di antara pasangan Si.

Silika tidak reaktif terhadap Cl_2 , H_2 , asam-asam dan sebagian besar logam atau karena kenaikan suhu yang relatif kecil, tetapi dapat bereaksi dengan gas fluor, asam fluorida, basa dari alkali,

karbonat dan sebagainya. Reaksi SiO₂ dengan basa menunjukkan bahwa SiO₂ bersifat asam.



Silika amorf yang juga disebut sebagai silika gel dapat dibuat dengan menghidrolisa alkoksida, silika gel diperoleh dengan dehidrasi asam silikat hingga kadar airnya kira-kira 4%.



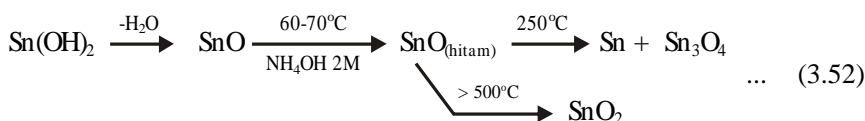
Silika gel digunakan sebagai agen pengering, material pendukung pada katalis dan untuk kromatografi. Silikon digunakan dalam pembuatan transistor, sedang silika banyak digunakan sebagai bahan baku pembuatan alat-alat optik (karena mempunyai sifat tembus cahaya) dan industri gelas.

Oksida-Oksida dari GeO₂, SnO₂ dan PbO₂ seperti halnya SiO₂ bersifat asam tetapi tingkat keasamannya semakin berkurang bahkan SnO₂ dan PbO₂ bersifat amfoter. Oksida-oksida Ge, Sn dan Pb larut didalam basa menghasilkan garam-garam germanat, stanat dan plumbat. Garam stanat dan plumbat terdapat dalam bentuk ion kompleks [Sn(OH)₆]²⁻ dan [Pb(OH)₆]²⁻. Kristal garam alkali dari stanat dan plumbat diperoleh dalam bentuk terhidrat missal K₂SnO₃·3H₂O yang mengandung anion [Sn(OH)₆]²⁻.

Asam-asam germanat, stanat dan plumbat tidak terdapat dalam bentuk asam hidroksinya M(OH)₄ dengan M = Ge, Sn atau Pb tetapi berada dalam bentuk oksida terhidratnya MO₂(H₂O)_n dengan n kira-kira dua. Oksida-oksida Ge, Sn dan Pb sukar larut dalam asam kecuali bila terdapat agen pengompleks seperti F⁻ dan Cl⁻ yang akan membentuk anion kompleks MF₆⁻ atau MCl₆⁻.

Monoksida dari Ge, Sn dan Pb lebih bersifat basa dan ionik dibandingkan oksida-oksidanya yang lebih tinggi, GeO agak bersifat asam sedang SnO dan PbO bersifat amfoter. Oksida Sn dapat dibuat dengan mereaksikan ammonia dengan larutan garam Sn(II) akan

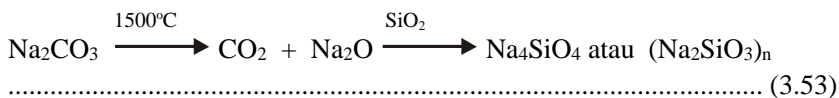
diperoleh oksida terhidrat berwarna putih, jika dilakukan dehidrasi akan diperoleh SnO yang berwarna hitam bila dipanaskan dalam ammonia 2M pada suhu 60 – 70 °C. Pada pemanasan 250 °C akan mengalami disproporsionasi menjadi Sn dan Sn₃O₄ dan pada pemanasan diatas 500 °C akan dihasilkan SnO₂.



Oksida Pb ada dua bentuk, *litharge* berwarna merah dengan struktur lapis dan *massicot* berwarna kuning dengan struktur rantai. Oksida Pb₃O₄ dikenal dengan timbal merah yang dibuat dengan memanaskan PbO atau PbO₂ di udara, secara kimia Pb₃O₄ merupakan campuran dari PbO dan PbO₂ dengan rumus PbO.PbO₂. Senyawa Pb₃O₄ banyak digunakan dalam industri cat, PbO₂ digunakan sebagai elektroda dalam aki atau baterai dan PbO digunakan dalam industri keramik.

C.5. Garam-garam silikat

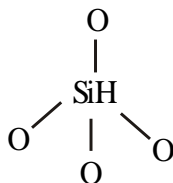
Banyak mineral silikat yang dikenal, baik sebagai hasil sintesis maupun silikat alam sebagai pembentuk batuan. Garam-garam alkali silikat dapat dibuat dengan peleburan silika dalam garam alkali karbonat.



Natrium silikat merupakan garam yang mudah larut, garam silikat yang lain umumnya sukar larut. Ikatan antara Si dengan O sangat kuat hanya dapat diputuskan oleh HF . Anion silikat merupakan suatu polimer yang tersusun dari unit-unit tetrahedral

SiO_4^{4-} , menurut bentuk susunan unit-unit tetrahedral SiO_4^{4-} dalam sistem silikat maka dapat dibedakan menjadi 6 kelompok silikat:

1. **Ortosilikat sederhana.** Silikat ini tersusun atas unit-unit SiO_4 dengan struktur tetrahedral, mineral yang termasuk kelompok ini adalah fenasit (Be_2SiO_4), willemite (Zn_2SiO_4), zircon (Zr SiO_4).

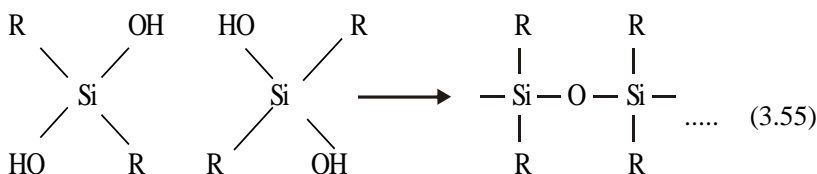
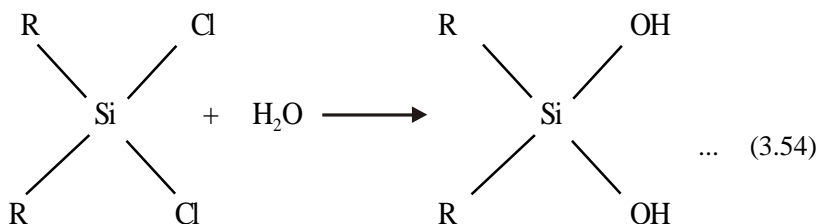


2. **Pirosilikat.** Satuan silikat merupakan gabungan dari satuan tetrahedral berupa ion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ misal mineral $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (torveitit) dan $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (hemimorfite).
3. **Silikat siklis.** Dalam silikat ini setiap atom oksigen dalam unit tetrahedral dimiliki bersama oleh dua unit tetrahedral maka akan diperoleh struktur siklis dari silikat dengan rumus $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$. Contoh mineral benitoit ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) dan beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$).
4. **Silikat rantai.** Struktur ini terbentuk jika penggabungan unit-unit tetrahedral dengan menggunakan dua atom oksigen akan terbentuk rantai silikat dengan rumus $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ (pirosken), struktur amfibol yang terbentuk dari penggabungan rantai sederhana dengan rumus $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$. Contoh mineral dengan struktur rantai adalah enstatit (MgSiO_3), diopsit [$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$].
5. **Silikat lapis.** Struktur lapis ini terbentuk jika penggabungan unit-unit tetrahedral terjadi dengan menggunakan tiga atom oksigen sehingga terbentuk lapisan dua dimensi tak terhingga, dengan rumus $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$. Antara lapisan yang satu dengan yang lain bekerja gaya elektrostatis antara ion logam yang ada dengan anion silikat. Contoh mineral ini adalah lempung dan mika.
6. **Silikat tiga dimensi.** Struktur tiga dimensi terbentuk karena penggabungan antar unit tetrahedral terjadi dengan menggunakan keempat atom oksigen, contoh mineral ini adalah zeolit, felspar.

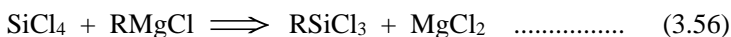
C.6. Polimer silikon

Hidrolisa sempurna SiCl_4 akan menghasilkan asam silikat yang pada dehidrasinya akan diperoleh silika yang mempunyai struktur

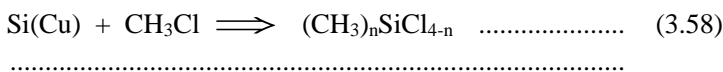
yang sangat stabil. Menurut F.S.Kipping hidrolisa alkil klorosilan akan menghasilkan polimer sesuai dengan reaksi berikut:



Bahan baku pembuatan polimer silikon adalah alkil klorosilan, jenis polimer (atau tingkat polimerisasi yang terjadi) yang dihasilkan akan tergantung dari banyaknya klor yang terikat pada atom Si. Alkil klorosilan dapat dibuat dengan mereaksikan halida silikon dengan pereaksi Grignard.



Selain itu juga dapat dibuat dengan mereaksikan hidrokarbon terklorinasi dengan silikon dengan katalis tembaga.



Hasil yang diperoleh adalah campuran, pemisahan campuran harus dilakukan dengan hati-hati karena produk yang terbentuk adalah cairan yang mudah terbakar. Dan mudah terhidrolisa oleh air dan reaksinya eksotermis.

D. METALOID: BORON, SILIKON DAN GERMANIUM

Unsur-unsur golongan 13 dan 14 kecuali karbon adalah termasuk golongan logam atau metalloid. Boron, silikon dan

germanium dibahas bersama-sama karena ketiganya termasuk golongan metalloid, mempunyai kemiripan sifat dan menunjukkan perbedaan sifat yang nyata dengan unsur-unsur logam golongan 13 dan 14. Pasangan boron dengan silikon mewakili salah satu hubungan diagonal unsur-unsur dalam tabel periodik, sedangkan germanium tidak bias mewakili dengan baik seperti boron dan silikon, tetapi adanya pengaruh muatan inti efektif menyebabkan germanium dapat dibandingkan sifat-sifatnya terhadap sifat-sifat boron dan silikon terutama ukuran dan elektronegatifitasnya.

Beberapa alasan pemisahan ketiga unsur tersebut dari unsur lain yang lebih berat adalah:

1. Struktur keadaan padatan dari ketiga unsur (boron, silikon dan germanium) adalah polimer jaringan tiga dimensi, sedangkan unsur-unsur yang lebih berat menggunakan kisi-kisi metalik.
2. Boron, silikon dan germanium tidak membentuk ikatan yang benar-benar ionik, ikatannya dengan fluor dan oksigen adalah kovalen polar.
3. Halida-halida biner BCl_3 , SiCl_4 dan GeCl_4 larut dalam air dengan solvolisis membentuk larutan asam H_3BO_3 , H_4SiO_4 dan H_4GeO_4 yang bersifat amfoter tetapi lebih cenderung asam dari pada basa. Unsur-unsur yang lebih berat dari golongan 14 dan 14 membentuk hidroksida-hidroksida basa.
4. Unsur-unsur boron, silikon dan germanium membentuk ikatan kovalen yang lebih kuat dibanding unsur-unsur segolongan yang lebih berat, biasanya ikatan diperkuat oleh ikatan rangkap partial (keasaman Lewis tipe π)
5. Unsur-unsur boron, silikon dan germanium lebih cenderung untuk berketenasi dibandingkan dengan unsur-unsur lain yang segolongan.

2.2.2 Latihan-latihan

1. Apa yang terjadi jika halida-halida karbon NaOH?
2. Apa pengaruh suhu terhadap silika?

2.3. PENUTUP

2.3.1. Test Formatif

1. Sebutkan bentuk alotropi karbon bebas!
2. Apakah silika gel itu?

3. Bagaimana cara membuat silika gel?
4. Bentuk susunan unit-unit tetrahedral SiO_4 dalam silikat dapat dikelompokkan menjadi 6, sebutkan keenam kelompok silikat tersebut!
5. Unsur-unsur golongan 14 mempunyai kecenderungan untuk berketenasi, apa maksudnya?

2.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

2.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

2.3.4. Rangkuman

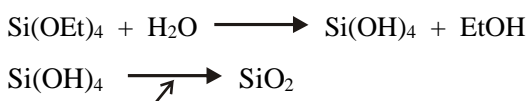
- ✓ Unsur-unsur golongan 14 terdiri dari karbon (C), silikon (Si), germanium (Ge), timah/timah putih (Sn) dan timbal/timah hitam (Pb) dengan konfigurasi elektron $ns^2 np^2$ dengan $n=2-6$. Sifat-

sifat unsur golongan ini bervariasi, C bersifat non logam, Si non logam, Ge metalloid, Sn dan Pb bersifat logam.

- ✓ Unsur-unsur golongan 14 mempunyai kemampuan berketenasi/berikatan dengan unsur-unsurnya sendiri. Urutan kemampuan berketenasi adalah $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$. Kekuatan ikatan kovalen tunggal unsur-unsur golongan 14 dengan unsur-unsur dari golongan lain berkurang dengan meningkatnya nomer atom.
- ✓ Energi ionisasi unsur-unsur golongan ini sangat tinggi sehingga jarang ditemukan sebagai ion $4+$. Keadaan valensi umumnya sebagai tetravalent, namun pada karbon Si, Ge dan Sn (MR_2) dapat sebagai divalent. Kestabilan keadaan divalent meningkat dengan meningkatnya nomer atom dan senyawanya bersifat ionik, bahkan Sn^{2+} dan Pb^{2+} bersifat sebagai reduktor.
- ✓ Senyawa-senyawa biner dan terner dari unsur-unsur golongan 14 adalah karbida yang terbentuk dari unsur C dengan unsur lain yang keelektronegatifannya rendah. Senyawaan halida dapat dibentuk semua anggota golongan ini, demikian pula dengan senyawaan oksida.

2.3.5. Kunci Jawaban

1. Bentuk alotropi karbon ada dua yaitu intan dan grafit.
2. Silika gel adalah silika (SiO_2) amorf dengan kadar air sekitar 4%, sering dipakai sebagai agen pengering karena sifatnya dapat menyerap air.
3. Cara membuat silika gel adalah:



4. Enam kelompok silikat yang menyusun polimer silikat adalah: ortosilikat sederhana (SiO_4^-), piosilikat ($Si_2O_7^{6-}$), silikat siklis ($(SiO_3)_n^{2n-}$, silikat rantai (piroksen), silikat lapis ($(Si_2O_5)_n^{2n-}$ dan silikat tiga dimensi.
5. Berketenasi adalah kemampuan untuk berikatan dengan unsur-unsur itu sendiri. Misalnya pada senyawa grafit yang terdiri dari ikatan C-C saja. Pada golongan 14 kemampuan berketenasi semakin menurun dengan meningkatnya nomer atom.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Huhey, JE.,1983, "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", Harper Inc.
- Manku,GS., 1980, "Theoretical Principles of Inorganic Chemistry", Mc Graw Hill
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & Hall Inc.

IV

POKOK BAHASAN IV UNSUR-UNSUR GOLONGAN 15,16,17,18

IV.1. SUB POKOK BAHASAN SIFAT-SIFAT UNSUR GOLONGAN 15,16,17,18

1.1. PENDAHULUAN

1.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang sifat-sifat, keberadaan di alam, wujud zat, keragaman bilangan oksidasi unsur-unsur golongan 15 yang terdiri N, P, As, Sb dan Bi, golongan 16 yang terdiri dari O, S, Se, Te dan Po, golongan 17 terdiri dari F, Cl, Br, I dan golongan 18 yang terdiri dari He, Ne, Ar, Kr, Xe, dan Rd.

1.1.2. Relevansi

Pemahaman tentang sifat-sifat/karakter unsur ini akan mempermudah dalam mempelajari bagaimana mendapatkan unsur tersebut, bagaimana interaksinya dengan unsur lain sehingga membentuk senyawa baru.

1.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat/karakter unsur-unsur golongan 15, 16, 17 dan 18.

2. Kompetensi Dasar

- Menyebutkan sifat fisika dan kimia unsur-unsur anggota golongan 15-18.
- Menjelaskan keberadaan dan wujud unsur-unsur golongan 15-18 di alam.
- Menjabarkan keadaan oksidasi unsur-unsur golongan 15-18.

1.2. PENYAJIAN

1.2.1. Uraian

Sifat-sifat unsur golongan 15 – 18 adalah bervariasi, baik keberadaannya di alam, wujud zat, keragaman bilangan oksidasi, kemudahan mengalami oksidasi/reduksi, kelarutan, dan reaktivitas unsur tersebut. Hal ini dapat dipahami karena konfigurasi elektron unsur dari golongan 15 – 18 berlainan. Elektron terluar dari suatu unsur itulah yang cukup menentukan terhadap sifat/ karakternya. Dengan sifat yang khas dari masing-masing unsur tersebut, manusia diharapkan dapat memanfaatkan secara optimal untuk kepentingan/kesejahteraan seluruh umat manusia.

Ada kecenderungan unsur golongan 15, 16 dan 17 selalu ingin memenuhi konfigurasi elektron seperti gas mulia, sehingga unsur tersebut cenderung menangkap elektron dari atom/unsur lain sehingga harga elektronegativitasnya cukup tinggi, semakin besar jari-jari atom tersebut pasti semakin rendah harga elektronegativitasnya.

A. Unsur golongan fosfor (golongan 15)

Golongan fosfor ini mempunyai banyak kemiripan sifat dengan unsur golongan silikon dan unsur golongan sulfur/belerang, oleh karena itu dalam persenyawaannya sering disebut sebagai golongan yang cukup sulit untuk dipisahkan jika tercampur dengan kedua golongan unsur tersebut di atas.

Kemiripan sifat tersebut bisa dilihat dari sifat fisik seperti potensial ionisasi, dan entalpi atomisasi. Dari sifat kimia dapat dilihat dari kemiripan konfigurasi elektronnya, sementara sifat logamnya seperti arsen, antimon dan bismut meningkat cukup tajam jika dibandingkan dengan germanium, stannum dan plumbum/ timbal.

Beberapa sifat fisik yang bisa dilihat adalah entalpi atomisasi, titik leleh, titik didih, potensial ionisasi, jari-jari unsur, jari-jari ionik, dan elektronegativitas (tabel 4.1).

Tabel 4.1 Sifat fisik unsur N, P, As, Sb dan Bi

Unsur	N	P	As	Sb	Bi
Nomor atom	7	15	33	51	82
Konfigurasi elektron	[He]2s ² 2p ₃	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ⁴ 3p ₃	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ₃	[Xe]4f ¹⁴ d ¹⁰ 6s ² 6p ₃
Titik leleh	-210	590 (red)	817 (grey)	630	271
Titik didih	-196	280(white)	615	1380	1580
PI ke-1 kJ/mol	1403	1012	947	834	703
PI ke-2 kJ/mol	2855	1903	1800	1590	1610
PI ke-3 kJ/mol	4577	2910	2735	2440	2465
PI ke-4 kJ/mol	7473	4955	4830	4250	4370
PI ke-5 kJ/mol	9400	6270	6030	5400	5400
Jari-jari A°	0,74	1,1	1,22	1,41	1,52
Jejari ion A°	-	-	-	-	1,03
Elektronegativitas	3,0	2,2	2,2	2,1	2,0

Dari tabel 4.1 tampak terdapat perbedaan yang mencolok pada potensial ionisasi, khususnya pada orbital s dan p. Pada orbital p (terlihat dari harga potensial ionisasi ke-1, ke-2 dan ke-3) terdapat perbedaan yang signifikan, sementara pada orbital s (harga potensial ionisasi ke-4 dan ke-5) harga yang muncul kurang tajam, jika dibandingkan pada potensial ionisasi di orbital p. Hal ini disebabkan pada orbital s, jari-jari yang ada saat unsur tersebut mengalami pelepasan elektron relatif sama, sementara pada orbital p, jari-jari yang ada saat unsur tersebut mengalami pelepasan elektron tidak sama. Hal ini mengakibatkan kekuatan unsur tersebut untuk melepas elektron menjadi berbeda-beda.

B. Unsur golongan sulfur/ belerang (golongan 16)

Konfigurasi elektron dari kelima unsur golongan ini adalah $nS^2 nP^4$. Unsur golongan sulfur/ belerang ini ada yang mampu membentuk molekul diatomik seperti oksigen (O₂), ada yang mampu membentuk poliatomik seperti S₈²⁺, S₈²⁺, dan Te₄²⁺.

Pada golongan ini, ada unsur yang non radioaktif dan ada unsur yang radioaktif. Unsur non radioaktif terdiri dari oksigen, sulfur dan selenium, sedangkan unsur radioaktifnya hanya unsur polonium saja. Polonium yang stabil sulit diperoleh dari alam, jalan yang ditempuh untuk memperolehnya adalah mereaksikan ²⁰⁹Bi dengan neutron atau sinar α sehingga diperoleh isotop stabil dari ²¹⁰Po.

Polonium juga mampu membentuk halida yang bersifat volatil, dengan struktur PoCl₂, PoCl₄, PoBr₂, PoBr₄, dan PoI₄. Senyawa

kompleks halidanya juga dapat ditemui dalam bentuk anionnya, yaitu $[\text{PoX}_6]^{2-}$ dimana X adalah Cl, Br atau I. Beberapa sifat fisik dari kelima unsur tersebut dapat terlihat dalam tabel 4.2.

Tabel 4.2 Sifat fisik dari unsur oksigen, sulfur, selenium, tellurium dan polonium

Unsur	O	S	Se	Te	Po
Nomor atom	8	16	34	52	84
Konfigurasi elektron	$[\text{He}]2s^22p^4$	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	$[\text{Xe}]4f^{14}d^{10}6s^26p^4$
Titik leleh	- 229	114	221	452	254
Titik didih	-183	445	685	1087	952
PI ke I kJ/mol	1314	999	941	869	813
ΔH at kJ/mol	247	278	207	192	145
Jari-jari A°	0,73	1,04	1,17	1,37	-
Jari ² ion A°	1,4	1,85	1,95	2,2	-
Elektronegativitas	3,4	2,6	2,6	2,0	-

Jika diperhatikan ΔH atomisasi (ΔH_{at}), menurun tajam dari S ke Se dan dari Te ke Po, dan justru ada kenaikan dari O ke S. Kenaikkan ΔH atomisasi jelas diakibatkan adanya kestabilan ikatan molekuler yang mengandung atom O dan S, semakin stabil ikatannya semakin besar harga ΔH atomisasinya, demikian juga sebaliknya. Sedangkan penurunan harga ΔH atomisasi, sangat erat kaitannya dengan sifat kestabilan unsur tersebut saat berada dalam keadaan bebasnya.

C. Unsur golongan halogen (golongan 17)

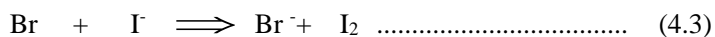
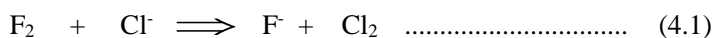
Semua unsur halogen, dapat membentuk molekul diatomik (biasanya dilambangkan dengan X_2), dengan ikatan kovalen non polar. Hal ini terjadi karena disebabkan oleh konfigurasi elektron dari kelima unsur gas mulia tersebut adalah $ns^2 np^5$, dengan merujuk kaidah oktet yang menyatakan suatu molekul/ senyawa/ ion akan stabil jika dia memiliki elektron valensi sebanyak 8, maka salah satu cara agar unsur halogen mempunyai kestabilan yang tinggi adalah dengan membentuk molekul diatomik dengan yang terjadi adalah ikatan kovalen murni.

Semua molekul diatomik halogen lebih mudah larut dalam pelarut organik (yang meliki sifat non polar), dari pada pelarut anorganik (yang bersifat polar) seperti air misalnya. Hal ini akibat kemampuan solvasi dari suatu pelarut yang cukup hebat pada

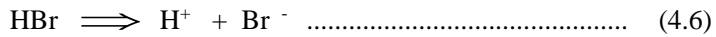
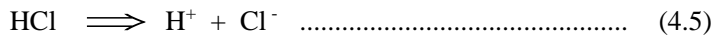
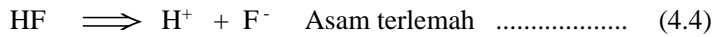
molekul/senyawa yang mempunyai tingkat kepolaran yang sesuai antara zat terlarut dengan zat pelarutnya. Kaidah ini sering disebut dengan *like dissolve like*. Contoh pelarut halogen yang baik misalnya: alkohol, eter, kloroform, karbon tetraklorida dan karbon disulfida.

Wujud semua unsur halogen dalam keadaan suhu kamar berupa gas (kecuali Iodium, berupa padatan). Perbedaan wujud zat tersebut diantaranya disebabkan adanya faktor jari-jari unsur. Gaya tarik molekul halogen sangat lemah (kecuali iodium, cukup kuat), oleh karenanya hanya molekul iodium saja yang mampu membentuk padatan.

Kemudahan mengalami reduksi/ oksidasi unsur halogen juga beragam. Semakin kecil jari-jari atom semakin mudah menangkap elektron dari luar oleh karena itu zat tersebut cenderung mengalami reduksi (kenyataan fluor paling mudah mengalami reduksi dan iod paling susah mengalami reduksi). Sebaliknya sifat kemudahan oksidasinya semakin besar jari-jari atom semakin mudah melepaskan elektronnya. Oleh karena itu zat tersebut cenderung mengalami oksidasi (kenyataan iod paling mudah mengalami oksidasi dan fluor paling susah teroksidasi). Hal ini tentu saja berimbang dalam reaksi pengusiran pada sesama senyawa halogenida. Gas fluor (F₂) paling kuat/mudah untuk mengusir sesama senyawa halogenida, sedangkan gas iod (I₂) paling sulit mengusir pada sesama senyawa halogenida. Secara kasar reaksinya dapat dijabarkan sebagai berikut:



Sifat keasaman asam halogenida, semakin tinggi berbanding lurus dengan jari-jari atomnya (HF paling lemah dan HI paling kuat). Kecenderungan yang sama juga dimiliki oleh sifat reduktor dari asam halogenida (HF paling lemah dan HI paling kuat). Sifat kontradiksi diberikan oleh kepolaran senyawa halogenida (HF paling kuat dan HI paling lemah). Reaksi peruraian asamnya dapat terlihat sebagai berikut:



Asam halogenida bisa larut dalam pelarut anorganik seperti air maupun pelarut organik. Hanya perbedaannya adalah pada sifat penghantar arus listriknya. Asam halogenida yang terlarut dalam pelarut anorganik maka larutannya mampu menghantarkan arus listrik, sedangkan asam halogenida yang larut dalam pelarut organik larutannya tidak mampu menghantarkan arus listrik.

Beberapa sifat penting halogen seperti ΔH pembentukan, ΔH disosiasi, affintas elektron, energi ionisasi, ΔH hidrasi, ΔG hidrasi, elektronegativitas (Pauling), energi ikatan, jari-jari ikatan kovalen yang terjadi dan jari-jari ionnya dapat terlihat dalam tabel 4.3.

Tabel 4.3. Beberapa sifat fisik dan kimia dari unsur-unsur halogen

Macam unsur	F	Cl	Br	I
Nomor atom	9	17	35	53
Konfigurasi elektron	[He] 2s ² 2p ⁵	[Ne] 3s ² 3p ⁵	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 5p ⁵	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Titik leleh [°C]	-220	-101	-7	113
Titik didih [°C]	-188	-34	59	183
ΔH_f° [kJ/mol]	-259	-234	-217	-197
ΔH_{hid}° [kJ/mol]	-513	-370	-339	-274
ΔS° [kJ/mol]	-150	-90	-70	-50
ΔG° [kJ/mol]	-468	-344	-317	-280
ΔH_{dis}° [kJ/mol]	159	243	193	151
Aff. Elektron	-338	-355	-331	-302
Pot. Ionisasi	1680	1255	1140	1010
Elektronegativitas	4,0	3,2	3,0	2,7
Jari-jari A ^o	0,71	0,99	1,14	1,33
Jari-jari ion A ^o	1,33	1,81	1,96	2,20
E ½ Sell (V)	2,9	1,36	1,07	0,54

Dari tabel 4.3 tersebut terlihat ada kecenderungan kenaikan / penurunan yang signifikan antara sifat fisik unsur dengan jari-jari unsur. Sehingga jarak inti atom dan elektron terluar sangat menentukan terhadap sifat/ karakter dari suatu unsur.

D. Unsur gas mulia (golongan 18)

Gas mulia terdiri dari helium, neon, argon, krypton, dan radon. Helium memiliki konfigurasi elektron ns^2 , sedangkan neon, argon, krypton, dan radon memiliki konfigurasi elektron $ns^2 np^6$, sehingga sudah sesuai kaidah oktet, oleh karena itu salah satu sifat yang mencolok dari gas mulia ini adalah sangat stabil dalam bentuk keunsurannya. Sebagian besar unsur gas mulia, keberadaannya di alam bebas dijumpai dalam kondisi inert (tak bersenyawa). Dan kenyataan unsur-unsur gas mulia ini memang sulit direaksikan, kecuali dengan perlakuan yang istimewa/ khusus seperti penambahan katalis dan dengan variasi suhu serta tekanan.

Beberapa sifat penting dari gas mulia adalah tentang titik didih, entalpi penguapan dan potensial ionisasi dapat dilihat pada tabel 4.4.

Tabel 4.4 Sifat fisik dari unsur-unsur gas mulia.

Unsur	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rd
No. atom	2	10	18	36	54	86
Konfigurasi elektron	$1s^2$	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$	$[\text{Xe}]5d^{10} 6s^2 6p^6$
T. didih °C	-269	-246	-186	-152	-107	-62
ΔH_{vap}^0 [kJ/mol]	0,08	1,77	6,5	9,7	13,7	18
Pot Ionisasi	2370	2080	1515	1350	1170	1040

Dari tabel 4.4 tersebut terlihat ada kecenderungan kenaikan / penurunan yang sangat mencolok antara sifat fisik unsur (seperti titik leleh, titik didih, entalpi penguapan, dan potensial ionisasi) dengan jari-jari unsur. Dengan demikian jarak inti atom dan elektron terluar sangat menentukan terhadap sifat/ karakter dari suatu unsur. Sifat yang cukup menyolok dari unsur golongan 15, golongan 16 dan golongan 17 adalah kemampuannya dalam membentuk senyawa katenat (*catenated compounds*), yang bisa difenisikan sebagai suatu senyawa yang ada ikatan dari unsur sejenis. Contoh: I_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $[\text{Se}_8]^{2+}$, dan $[\text{Te}_6]^{4+}$.

1.2.2. Latihan-latihan

1. Diskusikan, konfigurasi unsur-unsur dari golongan gas mulia sudah sesuai dengan kaidah oktet, tetapi mengapa terdapat senyawaan yang berasal dari gas mulia?
2. Diskusikan, bagaimana korelasi antara ukuran jari-jari unsur dengan karakter reduktor/oksidator?

1.3. Penutup

1.3.1. Test Formatif

1. Apa yang dimaksud dengan senyawa interhalogen?
2. Apa yang dimaksud dengan senyawa katenat?
3. Mengapa unsur nitrogen (golongan 15), oksigen (golongan 16), dan halogen (golongan 17) dapat membentuk molekul diatomik sedangkan unsur gas mulia (golongan 18) tidak?
4. Mengapa senyawa yang mengandung unsur P, Si dan S sulit dipisahkan?
5. Terangkan mengapa unsur-unsur golongan 17 pada suhu kamar berwujud gas kecuali iodida!

1.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

1.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

1.3.4. Rangkuman

- ✓ Sifat-sifat unsur golongan 15, 16, 17 dan 18 sangat bervariasi karena memang konfigurasi elektron dari tiap golongan berbeda. Kecenderungan golongan 15, 16 dan 17 untuk memenuhi konfigurasi elektron seperti gas mulia menyebabkan unsur-unsur dari golongan tersebut cenderung menangkap elektron dari unsur lain sehingga elektronegatifitasnya tinggi. Keelektronegatifan semakin rendah dengan naiknya nomer atom.
- ✓ Golongan 15 mempunyai konfigurasi elektron $ns^2 np^3$ beranggotakan unsur nitrogen, fosfor, arsen, stibium dan bismut. kemiripan sifat terdapat pada sifat fisik seperti potensial ionisasi dan entalpi atomisasi. Karakter logam untuk unsur As, Sb dan Bi meningkat tajam jika dibandingkan dengan unsur Ge, Sn dan Pb.
- ✓ Golongan 16 mempunyai konfigurasi elektron $ns^2 np^4$. Unsur-unsur dari golongan ini adalah oksigen, sulfur, selenium, tellurium dan polonium. Oksigen mampu membentuk molekul diatomik, sedangkan sulfur dan tellurium dapat membentuk molekul poliatomik.. Polonium merupakan unsur yang bersifat radioaktif sehingga sulit diperoleh dari alam. Isotop polonium yang stabil adalah ^{210}Po .
- ✓ Golongan 17 mempunyai konfigurasi elektron $ns^2 np^5$. Semua unsur dari golongan ini dapat membentuk molekul diatomik X_2 dengan $X = \text{F, Cl, Br dan I}$. Ikatannya bersifat kovalen non polar sehingga mudah larut dalam pelarut organik. Wujud semua unsur halogen dalam keadaan suhu kamar berupa gas kecuali Iodium, berupa padatan. Semakin kecil jari-jari atom semakin mudah menangkap elektron dari luar oleh karena itu cenderung mengalami reduksi, fluor paling mudah mengalami reduksi dan iod paling sulit mengalami reduksi.
- ✓ Golongan 18 beranggotakan He, Ne, Ar, Kr, Xe dan Rn. Unsur He berkonfigurasi ns^2 , sedangkan yang lain $ns^2 np^6$. Unsur-unsur dari golongan ini disebut gas mulia karena sangat stabil sebagai unsurnya, sangat jarang ditemukan dalam bentuk senyawaan.

1.3.5. Kunci Jawaban

1. Senyawa interhalogen adalah senyawa yang terdiri dari unsur-unsur halogen saja. Contohnya: ClF, BrCl, IBr.
2. Senyawa katenat adalah senyawa yang mengandung ikatan dari unsur itu sendiri (sejenis). Contoh: I_3^+ , $S_2O_5^{2-}$.
3. Unsur-unsur nitrogen (golongan 15), oksigen (golongan 16), halogen (golongan 17) mudah membentuk molekul diatomik agar konfigurasi elektron dari unsur-unsur tersebut memenuhi kaidah oktet.
4. Unsur P, Si dan S jika terdapat dalam satu senyawa, maka unsur tersebut sulit dipisahkan karena ketiga unsur tersebut mempunyai banyak kemiripan sifat baik sifat fisik maupun sifat kimia.
5. Unsur-unsur halogen kecuali iodida pada kondisi suhu kamar berwujud gas karena gaya tarik antar molekulnya sangat lemah.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Huhey, J.E., 1983, "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", Harper Inc.
- Manku, G.S., 1980, "Theoretical Principles of Inorganic Chemistry", Mc Graw Hill
- Sharpe, A.G., 1992, "Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons..

IV.2. SUB POKOK BAHASAN PREPARASI DAN PENGGUNAAN UNSUR-UNSUR GOLONGAN 15,16,17,18

2.1. PENDAHULUAN

2.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang preparasi dan penggunaan unsur-unsur golongan 15 yang terdiri N, P, As, Sb dan Bi, golongan 16 yang terdiri dari O, S, Se, Te dan Po, golongan 17 terdiri dari F, Cl, Br, I dan golongan 18 yang terdiri dari He, Ne, Ar, Kr, Xe, dan Rd.

2.1.2. Relevansi

Dengan memahami sub pokok bahasan ini akan mempermudah dalam aplikasinya untuk kebutuhan lingkungan

2.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan cara mendapatkan/preparasi unsur-unsur golongan 15, 16, 17 dan 18 dan menerangkan penggunaannya.

2. Kompetensi Dasar

- a. Menguraikan cara/proses preparasi unsur bebas/senyawaan dari golongan 15, 16,17 dan 18.
- b. Menerangkan kegunaan unsur bebas/senyawaan dari golongan 15,16,17 dan 18.

2.2. PENYAJIAN

2.2.1. Uraian

Unsur-unsur golongan fosfor, oksigen, halogen dan gas mulia memiliki sifat yang berbeda (bisa terlihat dari tabel 4.1 sampai tabel 4.4). Dari sifat yang berbeda ini, kita dapat memanfaatkan unsur tersebut menurut sifat/kegunaannya sesuai dengan kebutuhan manusia. Adapun alasan yang paling klasik untuk menerangkan adanya perbedaan sifat tersebut adalah pengaruh jari-jari dan konfigurasi elektron dari unsur tersebut. Tentu saja bisa dipastikan, cara preparasi serta kegunaan dari unsur-unsur tersebut di atas juga amat berbeda. Berikut akan dikupas preparasi serta penggunaannya.

Preparasi senyawa yang ada dalam golongan 15 – 18 sangat tergantung pada keberadaan di alam bebas dan target senyawa yang dikehendaki. Ada proses yang sederhana, misalnya pembuatan gas klorida dari bahan baku kristal NaCl, dan pembuatan gas bromida dari bahan baku kristal NaBr dengan proses elektrolisa. Kation natrium akan mengalami reduksi dan anion halogenya akan mengalami oksidasi.

Reaksi:



Adapun kegunaan dari golongan halogen sangat bervariasi, bisa sebagai bahan pengoksidasi, dan bahan solvolisis. Untuk lebih jelasnya, akan disajikan seperti berikut:

1. Sebagai zat pengoksidasi.

Kebanyakan senyawaan golongan halogen dimanfaatkan untuk zat pengoksidasi. Contohnya:

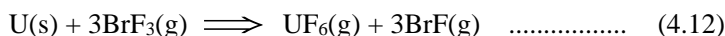
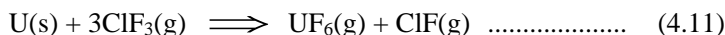
- a. Difluorxenon dapat dipakai untuk mengoksidasi bromit menjadi perbromat.

Reaksi:



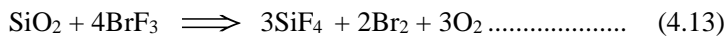
- b. Trifluor klorida dan trifluor bromida dapat dipergunakan sebagai zat pengoksidasi pada pemurnian uranium.

Reaksi:



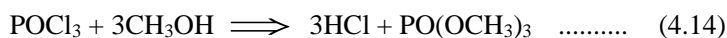
- c. Dapat digunakan untuk membuat tetrafluor silika dari silikon dioksida.

Reaksi:



2. Sebagai bahan solvolisis

Reaksi solvolisis adalah mirip dengan reaksi hidrolisis, tetapi yang digunakan adalah bahan yang mirip air (*reaction involve protic solvent*). Reaksi tipe ini sangat penting dalam sintesis senyawa anorganik. Sebagai contoh adalah reaksi solvolisis methanol persamaan reaksi 4.14.

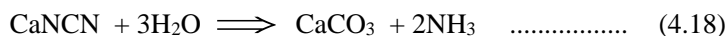


Dalam hal lain, sering kali reaksi solvolisis juga dapat melibatkan pelarut organik yang cenderung bersifat sebagai basa Lewis.

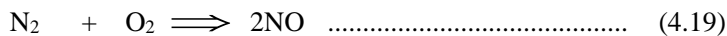


A. Unsur golongan fosfor (golongan 15)

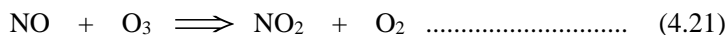
Anggota golongan fosfor yang memiliki nomor atom terendah adalah nitrogen. Kenyataannya, unsur ini paling dominan yang mengisi udara (nitrogen kurang lebih 70% dan oksigen kurang lebih 20 %). Gas nitrogen bisa diproduksi secara besar-besaran dalam skala pabrik dengan distilasi fraksinasi dari udara cair. Gas nitrogen yang terjadi bisa dimanfaatkan untuk membuat amoniak. Ada 2 macam reaksi yang mungkin, yaitu:



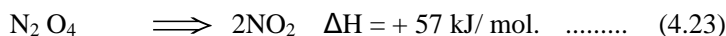
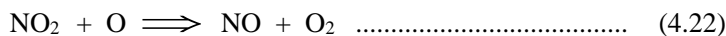
Bentuk oksida golongan ini, untuk unsur nitrogen dan fosfor (contoh: NO, NO₂, N₂O₄ dan P₄ O₆) dapat dibuat asam dengan menambahkan air pada suhu yang tertentu. Senyawa nitrogen oksida yang ada tersebut, sering bereaksi sendiri sebelum bereaksi dengan air. Reaksi yang terjadi dari pembentukan oksida nitrogen hingga diperoleh asamnya dapat dituliskan sebagai berikut:



Gas nitrogen monooksida (NO) adalah tidak stabil, maka dengan adanya oksigen atau ozon akan dirubah menjadi nitrogen dioksida (NO₂).



Sementara gas nitrogendioksida jika ada gas oksigen radikal juga dengan mudah akan terurai kembali menjadi gas nitrogen-monooksida. Reaksinya adalah:

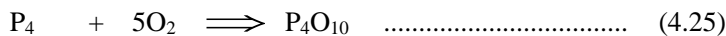


Reaksi tersebut adalah endotermal, artinya harus ada penambahan kalor yang cukup agar reaksi tersebut bisa terjadi. Namun pada temperatur kamar, jika pengepakan nitrogen tetraoksida (N₂ O₄) tersebut kurang bagus, maka bisa saja reaksi tersebut terjadi. Indikasi yang tampak adalah N₂ O₄ adalah padatan yang tak berwarna/ bening, sedangkan NO₂ adalah cairan yang berwarna coklat (titik didih gas NO₂ adalah 21° C), jadi pasti dalam botol pengepakan akan ada cairan yang berwarna kecoklatan.

Gas nitrogendioksida yang muncul dreaksikan dengan air akan diperoleh produk asam nitrat dan nitrogenmonooksida. Reaksinya adalah sebagai berikut:



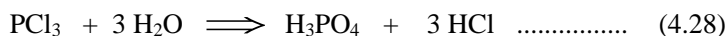
Untuk persenyawaan fosfat yang cukup dikenal adalah asam fosfat (H₃PO₄) dan asam fosfit (H₃PO₃). Sintesis asam fosfat dapat dilakukan dengan mengoksidasi allotrop fosfor (P₄), kemudian direaksikan dengan air. Reaksi ini mengeluarkan panas, maka hendaknya dijauhkan dari pelarut organik dan api. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Persenyawaan fosfat lain yang cukup dikenal adalah fosfin. Fosfin secara skala besar dapat dibuat dengan mereaksikan biji fosfor murni dalam basa. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Untuk sintesis asam fosfit biasa ditempuh dengan cara mereaksikan fosfor triklorida dengan air, sehingga diperoleh hasil asam fosfit dan asam klorida. Reaksi yang ada dapat dituliskan sebagai berikut:



Sementara keberadaan kedua unsur tersebut di alam bebas dijumpai dalam bentuk persenyawaan nitrit dan nitratnya (untuk unsur nitrogen), dan dalam persenyawaan fosfit dan fosfat (untuk unsur fosfor). Persenyawaan kedua unsur tersebut di alam bebas mempunyai sifat cukup stabil (terutama dalam bentuk garam dan persenyawaannya) mudah diperoleh dengan cara mereaksikan batuan yang mengandung kedua unsur dengan asam nitrat, sehingga diperoleh asam fosfatnya.

Kegunaan senyawaan nitrat maupun nitrit sangat terasa dalam lingkungan laboratorium (terutama sebagai bahan yang berguna untuk analisa kualitatif dan kuantitatif). Asam nitrat sangat berguna untuk pelarut batuan, atau material sukar larut lainnya. Asam nitrit sangat berguna dalam analisa kualitatif, karena dalam media air asam nitrit mampu melepaskan nitrogen monooksida, dan keberadaan nitrogen monooksida dapat ditunjukkan secara khusus dengan reaksi cincin coklat seperti ditegaskan dalam reaksi sebagai berikut:



Kegunaan senyawa fosfat dalam kehidupan sehari-hari juga cukup banyak, diantaranya sebagai bahan pembuatan deterjen, bahan adonan pada pasta gigi, dan sering ditambahkan pada makanan dan minuman sebagai penyedap rasa asam.

Beberapa persenyawaan dari golongan 15 adalah stabil dalam bentuk pentaklorida, seperti PCl_5 , $SbCl_5$, dan $AsCl_5$. Struktur yang terbentuk dari ketiga persenyawaan pentaklorida tersebut, adalah segitiga bipiramidal, hal yang sama juga terjadi pada senyawa PF_5 . Khusus senyawa PCl_5 dapat dijumpai dalam keadaan gas, keadaan cair maupun dalam keadaan padat. Pada keadaan padat senyawa

PCl_5 dapat membentuk persenyawaan ionik yakni $[\text{PCl}_4]^+$ dan $[\text{PCl}_6]^-$ sehingga akan membentuk ikatan ionik menjadi molekul yang lebih besar yaitu $[\text{PCl}_4]^+ [\text{PCl}_6]^-$.

Arsen dapat dijumpai di dalam kehidupan sehari-hari baik dalam bentuk asam arsenat, arsen hidrida, persenyawaan katenad (*catenated compounds*), dan persenyawaan dalam bentuk organologam metil arsen contohnya, yang dikenal memiliki toksisitas yang tinggi.

Sama juga dengan arsen, antimony juga dapat dijumpai dalam bentuk persenyawaan katenad (*catenated compounds*), bentuk hidrida, bentuk halida dan juga bentuk organologam-nya.

Anggota golongan ini yang mempunyai nomor atom terbesar adalah bismut. Bismut dapat dijumpai dalam bentuk persenyawaan katenad (*catenated compounds*), bentuk persenyawaan kluster, bentuk halida dan juga bentuk organologamnya.

B. Unsur golongan sulfur (golongan 16)

Unsur golongan sulfur/ golongan XVI ini yang memiliki nomor atom terkecil adalah nitrogen. Unsur oksigen, keberadaannya di alam bebas dapat dijumpai dalam bentuk oksidanya (terutama dalam bentuk oksida logam) dan dalam bentuk oksida non logam. Oksigen sangat berguna sekali dalam kehidupan, baik hewan, manusia maupun tumbuh-tumbuhan. Untuk manusia dan hewan oksigen digunakan untuk pernafasan/ respirasi, sedangkan pada tumbuh-tumbuhan/ tanaman oksigen digunakan untuk reaksi fotosintesis yang akan menghasilkan produk metabolisme primer, skundair dan tersier.

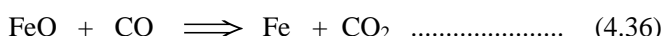
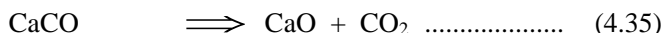
Dalam dunia medis, oksigen cair (yakni gas oksigen yang dimampatkan pada tekanan tinggi, biasa digunakan untuk keperluan pernafasan orang yang sakit kronis), dibuat dengan memampatkan udara (udara mengandung kurang lebih 79 % Nitrogen dan 20 % oksigen) sehingga diperoleh udara cair, lalu dipisahkan dengan jalan didestilasi.

Unsur oksigen sangat akrab dalam lingkup ilmu kimia (baik kimia organik maupun kimia anorganik), terutama pada reaksi reduksi oksidasi. Secara klasik reaksi reduksi didefinisikan sebagai reaksi yang melepaskan oksigen, sedangkan reaksi oksidasi didefinisikan sebagai reaksi yang menangkap oksigen. Zat yang mengalami reaksi reduksi disebut dengan oksidator, sementara zat

- Pada suhu 800o C, reaksi yang terjadi adalah:



Pada 1000° C, reaksi yang terjadi adalah 3 macam reaksi, yang dapat dituliskan sebagai berikut:

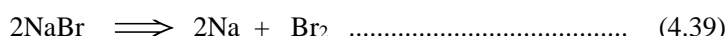


Anggota lain dari golongan ini adalah belerang/ sulfur, selenium, tellurium dan polonium. Unsur sulfur keberadaannya di alam bebas dapat berupa bentuk allotrop, baik dalam S₂²⁻, S₄²⁻, maupun S₆²⁻. Selain itu dapat ditemui dalam persenyawaan sulfida (S²⁻), dalam persenyawaan pirit FeS. Sulfur dapat membentuk asam/persenyawaan sulfat, asam/persenyawaan sulfit, asam/ persenyawaan tiosulfat dan asam/ persenyawaan per sulfat.

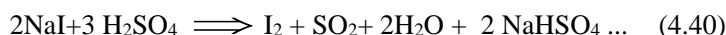
Baik sulfur, selenium dan tellurium semuanya dapat membentuk senyawa katenat. Cara yang ditempuh untuk memperoleh senyawa tersebut adalah dengan mereaksikan ketiga unsur tersebut dalam pelarut asam disulfat yang dialiri gas sulfur trioksida.

C. Unsur golongan halogen (golongan 17)

Dalam kenyataannya gas klorida, dan gas bromida sering dibuat dengan mengelektrolisa leburan garamnya, kationnya akan mengalami reaksi reduksi sedangkan anionnya akan mengalami oksidasi. Secara kasar reaksi yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut:



Untuk gas iodida perlakuan yang ditempuh adalah dengan mereaksikan garam natrium iodida dengan asam sulfat. Karena harga elektronegativitas unsur iodida yang relatif kecil, maka anion iodida tersebut mampu mengalami oksidasi menjadi molekul iodida yang diatomic. Reaksi yang terjadi dapat dituliskan seperti berikut:



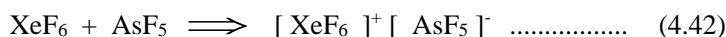
Hal lain yang patut dicatat dalam persenyawaan halogen adalah sering dijumpai persenyawaan interhalogen seperti: ClF, BrF, IF, BrCl, I Cl, dan I Br. Jika dicermati keberadaan persenyawaan interhalogen tersebut, maka dapat saja senyawa tersebut cukup polar atau sedikit polar. Hal ini sangat berkaitan dengan selisih harga elektronegativitas pada senyawa yang melakukan persenyawaan interhalogen tersebut. Semakin besar selisih harga elektronegativitas antar kedua unsur yang berikatan, semakin polar juga senyawa interhalogen yang terbentuk. Demikian juga sebaliknya, semakin kecil selisih harga elektronegativitas antar kedua unsur yang berikatan, semakin kurang polar senyawa interhalogen yang terbentuk.

D. Unsur golongan gas mulia (golongan 18)

Pada awal perkembangan ilmu kimia unsur golongan gas mulia selalu dianggap unsur inert, artinya suatu unsur yang tidak mampu bereaksi dengan unsur lain karena dia telah memenuhi kaidah oktet (kaidah 8 elektron terluar). Namun dalam perkembangannya ternyata ditemukan persenyawaan dari unsur gas mulia. Heksafloro xenon, adalah suatu senyawa yang diperoleh dengan mereaksikan xenon dan gas flourida pada suhu 400° C. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Dengan perlakuan yang khusus, senyawa heksafloro xenon dapat berfungsi sebagai asam Lewis, sehingga mampu bereaksi dengan basa Lewis (penta floro arsen), sehingga diperoleh garamnya. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Hingga akhirnya banyak sekali persenyawaan gas mulia ditemukan, yang akan lebih memberi banyak informasi tentang gambaran nyata terhadap persenyawaan gas mulia.

2.2.2. Latihan-latihan

Dapatkan gas halogen (golongan 17) dapat dibuat dengan bahan dasar natrium halidanya?

2.3. Penutup

2.3.1. Test Formatif

1. Tuliskan kegunaan unsur nitrogen dari golongan 15!
2. Bagaimana cara mendapatkan gas nitrogen?
3. Jelaskan cara preparasi gas klorida !
4. Terangkan kegunaan senyawaan halogen!
5. Bagaimana peranan unsur oksigen dalam kehidupan?

2.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

2.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

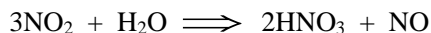
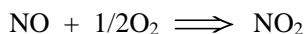
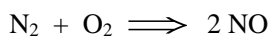
2.3.4. Rangkuman

- ✓ Golongan 15, 16, 17 dan 18 memiliki sifat yang beragam sehingga kegunaannya juga beragam. Preparasi unsur dan senyawa dari golongan tersebut tergantung pada keberadaannya di alam bebas dan senyawa yang dikehendaki.
- ✓ Unsur-unsur golongan 15 didominasi oleh unsur nitrogen. Gas nitrogen dapat diperoleh dari distilasi terfraksi udara cair. Kegunaannya untuk membuat gas amoniak dan asam nitrat. Unsur fosfor dapat digunakan untuk membuat asam fosfat, fosfin dan lain-lain. Senyawa lain dari golongan 15 yang stabil adalah PCl_5 , SbCl_5 dan AsCl_5 . Unsur As, Sb dan Bi dapat membentuk senyawaan katenat.
- ✓ Unsur-unsur golongan 16 didominasi oleh unsur oksigen. Keberadaannya dalam bentuk oksida baik logam maupun nonlogam. Gas oksigen dapat diperoleh dari berbagai reaksi yang membebaskan O_2 . Kegunaan gas oksigen diantaranya untuk pernafasan dan fotosintesis. Senyawaan sulfur adalah alotrop (S_2^{2-} , S_4^{2-} , S_6^{2-}), sulfida (S^{2-}), sulfat/sulfit, tiosulfat, persulfat. Baik S, Se maupun Te dapat membentuk senyawa katenat.
- ✓ Unsur-unsur golongan 17 dapat diperoleh dari elektrolisis lelehan garamnya. Unsur-unsur halogen dapat membentuk senyawaan interhalogen ClF , BrF , IF , BrCl , ICl dan IBr .
- ✓ Unsur-unsur golongan 18 merupakan unsur gas mulia. Sifatnya yang inert mengakibatkan golongan ini sering ditemukan sebagai unsur-unsur tunggal. Namun dalam perkembangannya unsur Xe dapat membentuk senyawa dengan unsur F membentuk XeF_6 yang dapat bertindak sebagai asam Lewis.

2.3.5. Kunci Jawaban

1. Kegunaan nitrogen antara lain:
 - a. Untuk produksi amoniak
 - Nitrogen direaksikan dengan gas hidrogen seperti reaksi di bawah ini:
$$\text{N}_2 + \text{H}_2 \implies \text{NH}_3$$
 - Melalui pembentukan kalsium karbonat yaitu:
$$\text{N}_2 + \text{CaC}_2 \implies \text{CaNCN} + \text{C}$$
$$\text{CaNCN} + 3\text{H}_2\text{O} \implies \text{CaCO}_3 + \text{NH}_3$$

- b. Untuk membuat asamnya, salah satu jalur preparasinya adalah:



2. Gas nitrogen dapat diperoleh dengan cara distilasi terfraksi dari udara cair.
3. Gas klorida dapat diperoleh dari elektrolisis leburan garam NaCl, reaksi yang terjadi adalah reaksi redoks. Pada bagian kationnya akan mengalami reduksi sehingga diperoleh logam Na dan bagian anionnya akan mengalami oksidasi sehingga diperoleh gas klorida.
4. Kegunaan senyawaan halogen adalah:
 - a. Sebagai zat pengoksidasi, misalnya pada reaksi di bawah ini:
$$\text{SiO}_2 + 4 \text{BrF}_3 \rightleftharpoons 3\text{SiF}_4 + 2\text{Br}_2 + 3\text{O}_2$$
 - b. Sebagai bahan solvolisis
$$\text{POCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons 3 \text{HCl} + \text{PO}(\text{OCH}_3)_3$$
5. Oksigen mempunyai peranan yang sangat besar dalam kehidupan, karena oksigen adalah unsur yang sangat melimpah di alam dan reaktif, sehingga sering ditemukan bersenyawa dengan unsur itu sendiri (gas oksigen) atau dengan unsur lain dalam bentuk oksida logam/nonlogam. Gas oksigen berguna untuk pernafasan/respirasi bagi manusia dan hewan, fotosintesis untuk tumbuhan.

DAFTAR PUSTAKA

- Browser, J., 1990, *Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons
- Cotton FA., & Wilkinson, G., 1987, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons
- Manku, GS., 1980, *Theoretical Principles of Inorganic Chemistry*, Mc Graw Hill.
- Huhey, JE., 1983, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, Harper Inc.
- Sharpe, AG., 1992, *Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons.

V

POKOK BAHASAN V UNSUR-UNSUR GOLONGAN TRANSISI

V.1. SUB POKOK BAHASAN SIFAT-SIFAT UNSUR GOLONGAN TRANSISI

1.1. Pendahuluan

1.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang sifat-sifat, keadaan oksidasi dan perbedaan pada deret pertama (3d), kedua (4d) dan ketiga (5d).

1.1.2. Relevansi

Materi sub pokok bahasan ini menjadi dasar untuk memahami tentang cara preparasi dan kegunaan unsur/senyawa dari golongan transisi.

1.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat/karakter, keadaan oksidasi yang stabil untuk unsur-unsur golongan transisi serta dapat menjelaskan perbedaan antara deret pertama, kedua dan ketiga.

2. Kompetensi Dasar

- Menyebutkan sifat fisika dan kimia unsur-unsur anggota golongan transisi
- Menyebutkan keadaan oksidasi unsur-unsur golongan transisi.
- Menjabarkan perbedaan ukuran, energi ionisasi, dan sifat lainnya dari unsur-unsur golongan transisi deret 1, 2 dan 3.

1.2. PENYAJIAN

1.2.1. Uraian

A. Sifat-sifat Unsur Transisi

Sesuai dengan definisi di atas, terdapat 59 dari 103 unsur pertama merupakan unsur transisi. Unsur-unsur tersebut mempunyai stabilitas inti yang cukup memadai untuk merepresentasikan beberapa sifat umum. Unsur-unsur transisi mempunyai 5 sifat umum yang paling menonjol yaitu:

1. Dalam bentuk unsur bebas berkonformasi ke ikatan logam, sehingga kisi-kisi padatnya mempunyai tipe cpc (*close packed cubic*) atau bcc (*body centered cubic*). Pada kondisi ini umumnya mempunyai konduktivitas termal dan elektrik yang tinggi dan mudah ditempa serta diperpanjang atau dibengkokkan.
2. Hampir semua unsur transisi mempunyai bilangan oksidasi positif lebih dari satu kecuali Zn dan Cd.
3. Dalam keadaan ground state, hampir semua unsur transisi mempunyai satu atau lebih elektron tak berpasangan (*unpair*). Oleh karena itu dapat membentuk senyawa atau ion paramagnetik (kecuali Zn). Untuk keperluan studi sifat-sifat magnetik biasanya digunakan alat-alat seperti NMR (*Neutron Magnetic Resonance*), ESR (*Electron Spin Resonance*) dan susceptibilitas magnetik.
4. Transisi elektron berenergi-rendah terjadi pada unsur-unsur bebas, senyawa-senyawa maupun kompleksnya. Transisi terjadi pada daerah inframerah (IR), sinar tampak ataupun ultraviolet (UV-Vis). Untuk transisi daerah visible dihasilkan spesies berwarna.
5. Kation dari unsur transisi dan sering kali atom netral berkelakuan sebagai asam Lewis serta terdapat kecenderungan yang kuat untuk membentuk kompleks. Umumnya kompleks yang dibentuk mempunyai 2-6 ligan dasar.

B. KECENDERUNGAN KEADAAN OKSIDASI UNSUR TRANSISI

Kunci sukses untuk memahami kimiawi unsur-unsur transisi adalah pengetahuan kita tentang keadaan oksidasi yang disukai oleh

unsur tersebut. Kecenderungan unsur transisi pada keadaan oksidasi tertentu dapat dirasionalisasi melalui analisis beberapa faktor yang mempengaruhi atau menyebabkan tendensi tersebut yaitu:

- energi ionisasi
- energi ikat.
- Interaksi sterik
- Konfigurasi elektron
- Efek medan kristal

Kita lihat keadaan oksidasi dari dua sudut pandang yaitu pertama, merupakan keadaan maksimum (paling tinggi keadaan oksidasinya), kedua, adalah keadaan yang lebih disukai (paling stabil). Untuk yang pertama separo dari deret 3d (Sc sampai Mn) keadaan maksimum berhubungan dengan hilangnya semua elektron valensi (lebih akurat yang berpartisipasi dalam pembentukan ikatan kimia). Sebagai contoh adalah spesies-spesies yang mengandung oksigen seperti Sc_2O_3 , TiO_2 , VO_2^+ , CrO_3 dan MnO_4 , penurunan keadaan oksidasi seperti pada FeO_4^{2-} , $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NiO_2 , CuO^+ dan ZnO . Dapat dilihat bahwa penurunan dari Fe^{IV} sampai Zn^{II} lebih berhubungan dengan banyaknya kekosongan orbital valensi daripada dengan banyaknya elektron yang menempati orbital valensi (occupansi).

Keadaan oksidasi maksimum juga dapat diuji melalui senyawaan biner oksida-oksida dan fluorida seperti terlihat pada table 5.1.

Tabel 5.1 Tabel senyawaan biner fluorida dan oksida yang lazim dari unsur-unsur transisi deret pertama

Keadaan Oksidasi	Senyawaan fluoride									
	M^{II}			VF_2	CrF_2	MnF_2	FeF_2	CoF_2	NiF_2	CuF_2
M^{III}	ScF_3	TiF_3	VF_3	CrF_3	MnF_3	FeF_3	CoF_3			
M^{IV}		TiF_4	VF_4	CrF_4	MnF_4					
M^{V}			VF_5	CrF_5						
Keadaan Oksidasi	Senyawaan oksida									
	M^{I}								Cu_2O	
M^{II}		TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
M^{III}	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Co_2O_3	Ni_2O_3		

	O ₃					3	3	3		
M ^{IV}		TiO ₂	VO ₂	CrO ₂	MnO ₂					
M ^V			V ₂ O ₅							
M ^{VI}				CrO ₃						
M ^{VII}					Mn ₂ O ₇					

Untuk kromium (Cr) dan mangann (Mn) keadaan/ tingkat lebih tinggi tercapai dalam bentuk senyawaan oksida daripada dalam bentuk senyawaan fluorida. Hal ini mungkin merupakan akibat sifat koordinasinya. Contoh: Mn^{VII} memerlukan 7 fluorin untuk membentuk senyawaan fluorida, dan hanya membutuhkan 4 oksigen untuk membentuk senyawaan oksida.

Dari beberapa keadaan atau tingkat oksidasi, M^{II} yang paling banyak ditemukan. Hampir semua unsur mempunyai bentuk difluorida kecuali titanium dan scandium. Konfigurasi elektron kation M²⁺ adalah [Ar] 4s⁰ 3d^x, hal ini dianggap sebagai variasi dari pengaruh pasangan inert yang mana dalam orbital s-nya kosong (orbital s mengandung pasangan elektron nonbonding).

Tingkat atau keadaan yang disukai adalah keadaan yang paling stabil (terhadap disproporsionasi maupun disosiasi termal) dan/atau kurang reaktif. Beberapa tingkat oksidasi tergantung pada tipe keberadaan ligan. Terdapat dua kecenderungan interaksi logam-ligan yaitu:

- Logam-logam yang tingkat oksidasinya tinggi relatif bersifat keras (hard), maka terstabilkan oleh basa-basa keras seperti F⁻ dan O²⁻.
- Logam-logam dengan tingkat oksidasi rendah (soft) terstabilkan oleh basa-basa lunak seperti S²⁻ dan I⁻.

Table 5.1 menunjukkan bahwa baik pada senyawaan fluorida maupun oksida tingkat oksidasi yang lebih tinggi (M^{III} dan/atau M^{IV}) lebih disukai oleh unsur-unsur yang bernomor atom lebih rendah. M^{II} disukai oleh unsur dengan nomor atom lebih tinggi dalam deret tersebut. Sebenarnya hal ini terkait dengan energi ionisasi yaitu energi yang diperlukan untuk melepaskan dua atau tiga elektron dari unsur 3d.

Unsur Skandium untuk melepaskan tiga elektron diperlukan energi sebesar 44,10 eV, sedangkan untuk Mangann sebesar 56,75 eV. Unsur pertama (Skandium) lebih menyukai bentuk M^{II}, sehingga

M^{III} didestabilkan relatif terhadap atom netralnya oleh 12,65 eV (\pm 1220 kJ/mol) lebih besar daripada Sc^{3+} . Destabilisasi relatif lebih besar untuk kobalt, nikel, tembaga (Cu) dan Zn, kecuali Fe karena pengaruh energi pasangan (*pairing energy effect*).

Dengan menggunakan volt-ekivalen dapat diperoleh informasi tentang tingkat oksidasi dalam larutan berair (tidak dibahas pada bab ini). Data volt-ekivalen untuk logam-logam 3d disajikan pada tabel 5.2. Seluruhnya mempunyai kecenderungan yang hampir sama dengan yang teramati pada pembentukan senyawaan biner oksida dan fluorida yaitu M^{III} disukai oleh unsur yang lebih awal (nomor atom rendah) sementara itu M^{II} didominasi deret berikutnya.

Tabel 5.2 Tabel volt-ekivalen sebagai fungsi tingkat oksidasi unsur-unsur 3d (V)

Unsur	M^I	M^{II}	M^{III}	M^{IV}	M^V	M^{VI}	M^{VII}
Sc			- 6,09				
Ti		- 3,26	- 3,62	- 3,53			
V		- 2,37	- 2,63	- 2,27	- 1,27		
Cr		- 1,82	- 2,23			+ 1,76	
Mn		- 2,36	- 0,85	+ 0,10		+ 4,62	+ 5,19
Fe		- 0,88	- 0,11			+6,49	
Co		- 0,55	+ 1,25				
Ni		- 0,50		+ 2,86			
Cu	+ 0,52	+ 0,67					
Zn		-1,52					

Keterangan: Harga volt-ekivalen dihitung dari potensial standar (dalam larutan asam) dan mengacu pada tingkat M^0 yang besarnya = 0,00 V. Cetak tebal menunjukkan tingkat oksidasi yang paling stabil (tingkat oksidasi yang paling stabil untuk Cu adalah Cu^0).

C. Perbedaan antara unsur-unsur 3d, 4d, 5d

Unsur-unsur 3d merupakan unsur transisi deret pertama, 4d adalah transisi deret kedua dan 5d adalah deret ketiga. Perbedaan masing-masing deret dapat ditinjau dari beberapa hal yaitu:

1. Energi ionisasi

Energi ionisasi unsur 4d cenderung sedikit lebih rendah dibanding 3d. Sebagai contoh, jumlah tiga energi yang pertama dari unsur technetium adalah 52,08 eV (\pm 8% lebih kecil daripada mangann). Lebih rendahnya energi ionisasi dan berkurangnya interaksi sterik (karena ikatannya lebih panjang) menyebabkan unsur-unsur tersebut lebih menyukai tingkat oksidasi tinggi.

Senyawaan fluorida yang paling stabil untuk unsur niobium, molibdenum, technetium dan ruthenium adalah NbF_5 , MoF_6 , TcF_6 dan RuF_5 (Lihat dan bandingkan dengan unsur-unsur 3d pada tabel 5.1), perak merupakan pengecualian karena unsur tersebut memperlihatkan tingkat oksidasi Ag^I . Unsur 5d mirip dengan 4d (TaF_5 , WF_6 dst) dan dalam beberapa hal tingkat oksidasi lebih tinggi masih stabil (ReF_7 , OsF_6 , IrF_4 dan PtF_4).

2. Ukuran

Perbedaan ukuran triade logam transisi antara deret pertama dan kedua adalah besar, tetapi untuk baris kedua dan ketiga perbedaannya sangat kecil. Sifat-sifat yang tergantung pada ukuran, seperti bilangan koordinasi, energi hidrasi ion, energi kisi untuk baris kedua dan ketiga sangat mirip, tapi jika dibandingkan terhadap baris pertama sangat berbeda. Bilangan koordinasi yang besar untuk logam transisi baris kedua dan ketiga seperti 7,8 dan 9 lebih sering dijumpai. Contohnya adalah OsF_7 , $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{ReH}_9]^{2-}$.

3. Energi splitting medan kristal

Energi splitting medan kristal (Δ) meningkat dalam satu group. Hal ini dikarenakan orbital d lebih besar, lebih banyak elektron yang dapat dikeluarkan terhadap elektron ligan sehingga interaksi tolakan lebih besar antara elektron logam dan ligan. Dari baris pertama sampai kedua energi splitting mendekati dua kalinya karena orbital 4d lebih terhambur daripada orbital 3d. Antara baris kedua dan ketiga hanya sekitar 25% peningkatannya karena kenaikan ukuran yang kecil antara orbital 4d dan 5d dibanding antara orbital 3d dan 4d. .

4. Energi pasangan elektron

Energi pasangan elektron berkurang dalam satu group. Hal ini sebagai akibat ukuran orbital d yang besar sehingga tolakan antar elektron lebih rendah.

5. Ikatan logam

Ikatan logam-logam lebih umum untuk baris kedua dan ketiga dibanding baris pertama, energi ikat logam-logam meningkat dalam satu group. Ini sebagai akibat meningkatnya ukuran orbital d dalam satu group sehingga overlap lebih baik didapatkan pada ikatan yang lebih panjang bergabung dengan ikatan logam-logam, karena akan mengurangi tolakan antara

ligan. Untuk baris pertama ikatan logam-logam kurang disukai karena jarak logam-logam lebih pendek (atom lebih kecil) sehingga tolakan antar ligan lebih besar.

6. Kemagnetan

Senyawaan paramagnetik lebih sedikit untuk logam-logam baris kedua dan ketiga, dimana hal ini sebenarnya merupakan konsekuensi kecenderungan terhadap spin rendah (low spin) dan lebih besarnya derajat ikatan logam-logam. Contoh pada kompleks $[M_2Cl_9]^{3-}$ dengan $M = Cr, Mo$ dan W maka jarak logam-logam adalah:

$$Cr-Cr : 3,10 \text{ \AA} \quad Mo-Mo: 2,67 \text{ \AA} \quad W-W: 2,41 \text{ \AA}$$

Untuk kompleks Cr tidak ada ikatan M-M dan moment magnetik kecuali untuk konfigurasi d^3 . Untuk kompleks W terdapat ikatan ganda tiga antar logam sehingga elektron d^3 berpasangan dan bersifat diamagnetik. Untuk kompleks Mo berkelakuan intermediet dari keduanya.

7. Kelimpahan

Kelimpahan unsur-unsur transisi di kerak bumi dapat dilihat pada tabel 5.3.

Tabel 5.3 Kelimpahan unsur transisi di kerak bumi

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
25	6320	136	122	1060	60000	29	99	68	76
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	
Cd									
31	162	20	1,2	-	0,0001	0,0001	0,015	0,08	0,16
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	
Hg									
35	2,8	1,7	1,2	0,0007	0,005	0,001	0,01	0,004	
0,08									

1.2.2. Latihan-latihan

1. Diskusikan, mengapa bilangan oksidasi unsur-unsur golongan transisi umumnya lebih dari satu?
2. Diskusikan, mengapa senyawa-senyawa yang berasal dari golongan transisi umumnya berwarna?

1.3. Penutup

1.3.1. Test Formatif

1. Sebutkan perbedaan sifat antara unsur transisi deret pertama, kedua dan ketiga!
2. Apa yang dimaksud dengan unsur transisi?
3. Beri gambaran tentang interaksi logam dan ligan!
4. Apa saja sifat-sifat yang sangat menonjol bagi golongan transisi?
5. Bagaimana mengetahui keadaan oksidasi maksimum?

1.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

1.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

1.3.4. Rangkuman

- ✓ Unsur transisi juga disebut unsur blok d, yaitu unsur-unsur yang mempunyai konfigurasi elektron berakhir pada orbital d dan f.
- ✓ Unsur transisi mempunyai 5 sifat umum yang menonjol yaitu (1) sebagai unsur bebas berada sebagai logam (2) umumnya memiliki bilangan oksidasi lebih dari satu kecuali Zn dan Cd (3) pada keadaan ground state memiliki satu atau lebih elektron tak berpasangan (4) jika membentuk senyawa umumnya berwarna (5) kation maupun atom netralnya berkelakuan sebagai asam lewis.
- ✓ Kecenderungan unsur transisi pada keadaan oksidasi tertentu dapat dirasionalisasi melalui analisis factor-faktor yang mempengaruhi yaitu (1) energi ionisasi (2) energi ikat (3) rintangan sterik (4) konfigurasi elektron (5) efek medan Kristal.
- ✓ Unsur transisi dibagi menjadi tiga deret yaitu deret pertama pada 3d, deret kedua pada 4d dan deret ketiga pada 5d. Ketiga deret tersebut memiliki perbedaan yaitu (1) energi ionisasi (2) ukuran (3) energi splitting (4) energi pasangan ion (5) ikatan logam (6) kemagnetan (7) kelimpahan.

1.3.5. Kunci Jawaban

1. Perbedaan sifat antara unsur-unsur transisi deret pertama, kedua dan ketiga adalah:
 - a. Energi ionisasi, energi ionisasi deret kedua sedikit lebih rendah dari deret pertama.
 - b. Ukuran, ukuran antara deret pertama dan kedua memiliki perbedaan yang besar, tetapi antara deret kedua dan ketiga perbedaannya sangat kecil.
 - c. Energi splitting, energy splitting deret kedua hamper dua kalinya deret pertama, tetapi dari deret kedua ke deret ketiga hanya meningkat 25%.
 - d. Energi pasangan elektron, besarnya berkurang dalam satu group.
 - e. Ikatan logam, energi ikat logam meningkat dalam satu group. Ikatan logam lebih umum untuk deret kedua dan ketiga dibanding deret pertama.
 - f. Sifat kemagnetan, sifat paramagnetik lebih sedikit pada deret kedua dan ketiga.

- g. Kelimpahan, deret pertama jauh lebih melimpah.
- 2. Unsur transisi adalah unsur yang konfigurasi elektronnya berakhir pada orbital d atau orbital f.
- 3. Interaksi antara logam dan ligan ada dua tipe yaitu:
 - a. Logam-logam yang bilangan oksidasinya tinggi bersifat keras akan lebih menyukai berinteraksi dengan basa keras seperti F^- dan O^{2-} .
 - b. Logam-logam yang bilangan oksidasinya rendah bersifat lunak, lebih menyukai berinteraksi dengan basa lunak seperti S^{2-} atau I^- .
- 4. Sifat-sifat umum golongan transisi adalah:
 - a. Jika sebagai unsur bebas umumnya berbentuk logam
 - b. Hampir semua unsur transisi memiliki bilangan oksidasi lebih dari satu kecuali Zn dan Cd.
 - c. Pada keadaan *ground state*, hampir semua unsur transisi memiliki satu atau lebih elektron tak berpasangan.
 - d. Jika membentuk senyawa kompleks umumnya berwarna.
 - e. Kation maupun atom netralnya berkelakuan sebagai asam Lewis.
- 5. Untuk mengetahui keadaan oksidasi maksimum dapat menggunakan cara mereaksikan dengan oksigen dan fluor sehingga terbentuk senyawa biner oksida dan senyawa biner fluorida. Misalnya untuk unsur Cr, senyawaan biner oksida yang dapat dibentuk adalah CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 dan CrO_3 . Senyawaan biner fluorida adalah CrF_2 , CrF_3 , CrF_4 dan CrF_5 . Dengan demikian bilangan oksidasi maksimal untuk Cr adalah VI.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & hall Inc.

V.2. SUB POKOK BAHASAN KEBERADAAN, KELIMPAHAN, ISOLASI DAN PENGUNAAN UNSUR TRANSISI

2.1. PENDAHULUAN

2.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang keberadaan, kelimpahan, cara isolasi dan penggunaan unsur-unsur golongan transisi serta senyawa kompleksnya.

2.1.2. Relevansi

Materi sub pokok bahasan ini menjadi dasar pada materi lain seperti pemisahan, kimia mineral, kimia anorganik 1.

2.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat, keberadaan, kelimpahan untuk tiap unsur-unsur golongan transisi, dapat menjelaskan cara mengisolasi unsur dari senyawa serta dapat menjelaskan kegunaan unsur/senyawa dalam kehidupan.

2. Kompetensi Dasar

- a. Menyebutkan keberadaan unsur-unsur anggota golongan transisi
- b. Menyebutkan kelimpahan unsur-unsur anggota golongan transisi
- c. Menguraikan proses isolasi/ekstraksi unsur dari senyawaan
- d. Memaparkan kegunaan unsur dan senyawa
- e. Memberikan contoh senyawa kompleks

2.2. PENYAJIAN

2.2.1. Uraian

Kelimpahan dan kejadian alamiah yang membentuk logam-logam transisi mengikuti pola yang ditentukan oleh unsur-unsur golongan utama. Secara khusus adalah:

1. Kelimpahan cenderung berkurang dari atas ke bawah dalam tiap golongan

2. Unsur lebih ringan biasanya berikatan dengan oksigen dalam deposit alam, sedangkan unsur lebih berat yang merupakan logam lebih lunak umumnya menyukai sulfur.
 3. Tingkat oksidasi yang dibahas pada bagian sebelumnya direfleksikan sebagai bijih dan mineral logam-logam tersebut.
- Kelimpahan relatif unsur-unsur deret transisi pertama mengikuti urutan berikut:



Tanda \ll dan \gg menggambarkan perbedaan lebih besar dari 10. Urutan ini konsisten dengan yang sudah dibahas pada bab 1 yaitu tentang stabilitas inti, energi ikat per inti mencapai maksimum pada unsur besi (Fe). Unsur-unsur 4d dan 5d jarang ditemukan kecuali zirconium (± 160 ppm dalam litosfer, kira-kira sama dengan vanadium). Unsur yang sangat melimpah dalam setiap golongan adalah unsur yang paling ringan. Pada tabel 5.4 dapat dilihat beberapa kejadian alamiah mineral-mineral dari unsur-unsur blok d. Beberapa unsur termasuk perak, emas dan platina mempunyai potensial reduksi M^{n+}/M positif, unsur-unsur tersebut terjadi sebagai logam sejati.

Tabel 5.4 Kelimpahan dan kegunaan utama unsur-unsur blok d untuk kepentingan komersial

Unsur	Bijih	Kegunaan
Sc	Thortveitit, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	
Ti	Rutil, TiO_2 Ilmenit, FeTiO_3	Bahan cat (sebagai TiO_2), alloy dengan Al untuk densitas rendah, untuk kekuatan tinggi digunakan pada mesin perahu air
Zr	Zircon, ZrSiO_4	Kilat cahaya lampu, batu permata
V	Vanadinat, $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	Bahan aditif pada baja (meningkatkan kekuatan per)
Cr	Kromit, FeCr_2O_4 Krokoit, PbCrO_4	Stainless steel ($> 25\%$ adalah Cr)
W	Wolframit, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	Filamen pada lampu listrik
Mn	Pirolusit, MnO_2 Hausmannit, Mn_3O_4 Rhodokrosit, MnCO_3	Industri dan bahan aditif baja

Fe	Limonit, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Magnetit, Fe_3O_4 Pirit, FeS_2 Siderit, FeCO_3	Industri baja
Co	Kobaltit, CoAsS	Pigmen (gelas/kaca, cat dan tinta)
Ni	Garnierite, $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Ferrous dan nonferrous alloy (nikrom,alniko)
Pd	Native deposit	Emas putih (Au/Pd), kawat tahanan, katalis
Pt	Native deposit	Katalis, termokopel
Cu	Kalkopirit, CuFeS_2 Malakit, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Konduksi listrik
Ag	Argentit, Ag_2S Native deposit	Fotografik, perhiasan
Au	Native deposit	Perhiasan, kontak listrik
Zn	Zink blende, sphalerit, wurtzit, ZnS Kalaminit, ZnCO_3	Lapisan anti korosi, nonferrous alloy(brass, bronze), penutup atap
Cd	Greenokit, CdS	Baterai (Ni/Cd), glass keramik
Hg	Cinnabar, HgS	Cairan konduktor listrik, fungisida, ukuran tekanan dan temperatur, germisida

A. Group Skandium

Unsur-unsur yang termasuk dalam group ini adalah skandium (Sc), yttrium (Y), lanthanum (La) dan aktinium (Ac). Keempat unsur ini kadang-kadang dikelompokkan juga dengan keempatbelas lantanida dan sering disebut sebagai unsur tanah jarang. Sebetulnya ini tidak tepat karena group skandium merupakan unsur-unsur blok-d sedangkan lantanida merupakan unsur blok-f. Selain itu group scandium juga tidak berarti jarang kecuali untuk unsur aktinium karena sifatnya yang radioaktif. Dalam group scandium kecenderungan sifat-sifatnya sangat teratur dan hampir sama dengan kecendrungan pada group I dan II. Kegunaan unsur-unsur ini dalam industri relatif kecil.

Kelimpahan

a. Skandium

- Skandium merupakan unsur ke-31 yang paling melimpah di kerak bumi karena beratnya. Kelimpahannya seperti As dan

2x kelimpahan unsur B. Meskipun demikian unsur Sc tidak mudah tersedia karena langkanya bijih yang mengandung Sc dan juga berhubungan dengan kesulitan dalam memisahkan dari unsur lain.

- Skandium terjadi sebagai mineral *thortveitite* ($\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$). Sc juga merupakan produk dari ekstraksi U.

b. Yttrium dan lanthanum

- Kelimpahan yttrium dan lanthanum di kerak bumi menempati urutan ke-29 dan ke-28.
- Keduanya ditemukan dalam campuran oksida bersama-sama dengan unsur lantanida dalam bastnaesite MIICO_3F dan monazite MIIPO_4 (pasir gelap dengan berat dan komposisi beragam). Monazite sebenarnya merupakan lantanida orthophospat, namun dapat mengandung 30% thorium (Th). La, Ce, Pr dan Nd bertanggung jawab $\pm 90\%$ kandungan lantanida dalam mineral dengan Y dan unsur berat lainnya bertanggung jawab atas sisanya. Mineral yang mengandung lantanida pada keadaan oksidasi +3 (MIII) biasanya sedikit mengandung Eu karena kecenderungannya menghasilkan keadaan +2.

c. Aktinium (Ac)

Aktinium selalu ditemukan bergabung dengan U dan Th sebagai produk peluruhan. Ac terjadi sebagai isotop radioaktif.

Isolasi

- Sc diperoleh sebagai produk dari ekstraksi uranium
- Sangat sulit memisahkan unsur-unsur Y dan La (dapat dilihat pada bab lantanida) dari mineralnya, bahkan kita juga kesulitan untuk mengekstraksi logamnya dari senyawanya.
- Ac dibuat dengan iradiasi Ra dengan neutron dalam reaktor nuklir. Pemisahan dari unsur-unsurnya dapat dilakukan dengan metode pertukaran ion.

Kegunaan

- Y digunakan untuk membuat fosfor merah pada tabung TV. Selain itu Y juga digunakan untuk membuat garnet sintetis. Campuran tak-terpisahkan La dan unsur-unsur lantanida (50% Ce, 40% La, 7% Fe dan 3% logam lainnya) digunakan untuk meningkatkan kekuatan steel dan alloy Mg. Sejumlah kecil unsur ini digunakan sebagai *lighter flints*.

B. Group Titanium

Group titanium terdiri dari titanium (Ti), zirkonium (Zr) dan hafnium (Hf).

Kelimpahan, keberadaan

a. Titanium (Ti)

Titanium relatif melimpah yaitu sekitar 0,6% dari kerak bumi, kelimpahannya menempati urutan ke-9. Bijih utamanya adalah *ilmenite* (FeTiO_3) dan rutil (salah satu jenis kristal TiO_2).

b. Zirkonium (Zr) dan hafnium (Hf)

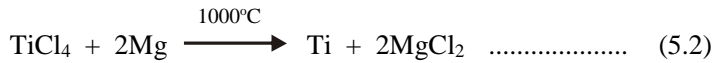
- Zirkonium merupakan unsur ke -18 yang paling melimpah di kerak bumi.
- Zirkonium terdapat sebagai *baddeleyite* (ZrO_2) dan *zirkon* (ZrSiO_4), sedangkan Hf selalu ada bersama-sama dengan Zr, karena ukuran dan sifat-sifat Hf sangat mirip dengan Zr sebagai akibat *pengkerutan/kontraksi lantanida*. Hf terjadi sekitar 1-2 % dalam bijih Zr.

Isolasi

a. Titanium

- Logamnya tidak dapat dibuat dari reduksi TiO_2 oleh C, karena pada reaksi ini dihasilkan karbida yang sangat stabil.
- Untuk mendapatkan logam digunakan metode Kroll (agak mahal). Pada proses ini, ilmenite atau rutil direaksikan dengan C dan Cl_2 pada temperatur nyala merah menghasilkan TiCl_4 , kemudian difraksionasi dengan destilasi untuk menghilangkan kotoran seperti FeCl_3 , destilat TiCl_4 mudah diperoleh karena sifatnya volatil (td. 136°C). Selanjutnya TiCl_4 direduksi dengan lelehan Mg pada temperatur $\pm 1000^\circ\text{C}$ dalam atmosfer argon, diperoleh Ti yang berbusa yang dapat dilelehkan dalam loncatan listrik dan dicetak menjadi batangan (harus digunakan atmosfer Ar atau He yang inert karena Ti mudah bereaksi dengan O_2 atau N_2 jika dipanaskan). Sisa Mg dan MgCl_2 dibuang melalui penguapan pada temperatur tinggi tersebut. Proses Kroll:





b. Zirkonium dan hafnium

- Karena kemiripan sifat dan ukuran pada Zr dan Hf, maka pemisahannya sulit, tetapi dengan menggunakan metode ekstraksi pelarut dari bentuk nitratnya menjadi tri-n-butyl phospat atau dari tiosianat menjadi metilisobutil keton. Selain itu dapat menggunakan metode pertukaran ion dari larutan alkohol tetraklorida pada kolom silika gel, selanjutnya kolom dielusi dengan campuran alkohol/HCl, maka Zr akan keluar paling awal.
- Logamnya dapat diperoleh dengan metode Kroll (lihat bagian titanium).

Kegunaan

- Logam Ti dan alloy Ti dengan Al digunakan dalam industri pesawat terbang dan mesin-mesin turbin gas. Ti juga digunakan dalam peralatan-peralatan kelautan.
- Zr lebih tahan terhadap korosi dibanding Ti sehingga Zr digunakan dalam *chemical plant*. Selain itu Zr (harus bebas Hf) digunakan untuk membuat kerangka dalam pendingin air pada reaktor nuklir. Di sini Zr harus bebas Hf karena kemampuan Zr mengabsorpsi neutron rendah, sedangkan Hf mengabsorpsi neutron dengan sangat kuat.
- Zr juga digunakan untuk membuat alloy dengan steel, alloy Zr/Nb merupakan superkonduktor yang penting.
- Hf digunakan untuk membuat tongkat-tongkat pengendali untuk mengatur tingkat neutron bebas dalam reaktor nuklir.

Sifat-sifat

- Titanium dijuluki *the wonder metal* karena sifat-sifat unik serta kegunaannya.
- Titanium merupakan logam sangat ringan (densitas Ti: 4,4 g/cm) dibanding logam lain yang sifat mekanik dan termalnya serupa. Tetapi adanya pengotor non logam seperti H,C,N atau O membuat logam Ti maupun Zr dan Hf jadi mudah rusak.
- Sangat tahan terhadap korosi. Sering digunakan dalam mesin turbin dan zat kimia industri, pesawat terbang dan peralatan kelautan.

- Tidak bereaksi dengan asam dan basa lemah. Larut dalam HCl panas dan menghasilkan kompleks kloro Ti^{III} , dalam HF atau $HNO_3 + HF$ menghasilkan kompleks fluoro, dan dengan HNO_3 panas menghasilkan oksida hidrat.
- Zr dan Hf, kedua senyawaan ini mirip dengan Ti keras dan tahan karat (sifat fisik) dan mudah diserang hanya oleh HF menghasilkan kompleks fluoro (sifat kimia).

C. Group Vanadium

Group Vanadium merupakan unsur-unsur transisi yang terdiri dari unsur vanadium sendiri (V) yang berada pada deret pertama, niobium (Nb) pada deret kedua dan tantalum (Ta) pada deret ketiga. Ketiga unsur ini mempunyai nomor atom genap dan kurang melimpah dibanding unsur tetangganya.

Kelimpahan

a. Vanadium (V)

Vanadium tersebar luas, tetapi hanya sedikit deposit yang terkonsentrasi. Kelimpahannya di kerak bumi menempati urutan ke -19.

Vanadium seringkali terdapat pada bijih timbal sebagai *vanadinite* ($PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$), dalam bijih uranium sebagai *carnotite* ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$) dan terdapat dalam minyak tanah dari Venezuela dan Canada.

b. Niobium (Nb) dan tantalum (Ta)

Kelimpahan niobium adalah 10-12 kali lebih banyak dibandingkan tantalum. Kedua unsur ini terdapat bersama-sama pada mineral *columbite-tantalite* yang mempunyai komposisi umum $(Fe/Mn)(Nb/Ta)_2O_6$ dengan berbagai perbandingan Fe/Mn dan Nb/Ta. Niobium juga dapat diperoleh dari *pyrochlore* yang merupakan campuran kalsium-natrium niobat ($CaNaNb_2O_6F$).

Isolasi

a. Vanadium

Vanadium sebagai V_2O_5 dapat diperoleh dari debu asap setelah pembakaran minyak tanah.

Residu vanadat dipanaskan dengan Na_2CO_3 atau $NaCl$ pada temperatur $800^\circ C$. Natrium vanadat ($NaVO_3$) yang terbentuk di leaching out dengan air dan diasamkan dengan H_2SO_4

menghasilkan endapan natrium polivanadat berwarna merah. Pemanasan natrium poli vanadat sampai temperatur 700°C akan menghasilkan V_2O_5 (berwarna merah atau orange).

b. Niobium dan tantalum

- Sebanyak 60% Ta diperoleh dari produk ekstraksi lumpur Sn.
- Bijih yang mengandung Nb maupun Ta direaksikan dengan alkali atau asam. Nb dan Ta dapat dipisahkan melalui perlakuan dengan larutan HF dimana Nb yang terbentuk ($K_2[NbOF_5]$) bersifat larut dan Ta yang terbentuk ($K_2[TaF_7]$) tidak larut. Pemisahan dengan ekstraksi pelarut dari larutan HF ke metil isobutil keton. Logam diperoleh dengan reduksi pentaoksida dengan Na atau dengan elektrolisis lelehan kompleks fluoro seperti $K_2[NbF_7]$.

Kegunaan

a. Vanadium

- Vanadium membentuk aliansi baja dan besi tuang (ferrovanadium mengandung 50% Fe) yang memberikan sifat dapat diulur dan tahan getaran.
- Vanadium murni jarang ditemukan karena cukup reaktif terhadap O_2 , N_2 dan C pada temperatur tinggi (seperti titanium), sehingga sering digunakan pada proses metalurgi.
- V_2O_5 sangat penting sebagai katalis dalam konversi SO_2 menjadi SO_3 pada proses Contact untuk membuat H_2SO_4 .
- Vanadium sering digunakan sebagai katalis dalam berbagai reaksi, misalnya dalam reaksi oksidasi naftalena menjadi asam ftalat atau pada toluen menjadi benzaldehid, dalam reaksi reduksi/hidrogensasi alkena dan hidrokarbon aromatik.

b. Niobium dan tantalum

- Nb digunakan dalam berbagai stainless steel
- Nb/steel digunakan bahan bakar reaktor nuklir.
- Aliasi Nb/Zr merupakan superkonduktor pada temperatur rendah dan digunakan untuk membuat kawat elektromagnet.
- Ta digunakan untuk membuat kapasitor untuk industri elektronik.

Sifat-sifat

- a. Vanadium
Vanadium tidak bereaksi dengan udara, basa atau asam non oksidan selain HF pada temperatur kamar. Larut dalam HNO₃, H₂SO₄ pekat dan air raja.
- b. Niobium dan tantalum
Tantalum karbida TAC merupakan padatan dengan titik leleh paling tinggi (3800°C).
Baik Nb maupun Ta, keduanya mempunyai titik leleh tinggi, berkilat, tahan asam, namun dapat larut dalam campuran HNO₃-HF dan bereaksi sangat lambat dalam leburan NaOH.

D. Group Kromium

Group kromium terdiri dari kromium (Cr), molibdenum (Mo) dan tungsten/wolfram (W).

Unsur	Struktur elektronik	Keadaan oksidasi
Kromium (Cr)	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	(-II) (-I) 0 (I) II III (IV) (V) VI
Molibdenum (Mo)	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	(-II) (-I) 0 I (II) III IV V VI
Tungsten (W)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	(-II) (-I) 0 I (II) (III) (IV) (V) VI

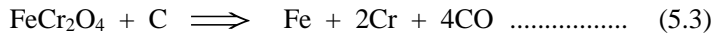
Kelimpahan

- a. Kromium (Cr)
Kromium merupakan unsur ke-21 yang paling melimpah di kerak bumi, sedangkan molibdenum dan tungsten sangat jarang. Bijih Kromium yang utama adalah *chromite* (FeCr₂O₄) yang mempunyai struktur spinel. Dalam struktur ini atom O tertata dalam kisi *cubic close-packed* dengan Fe^{II} pada 1/8 lubang tetrahedral dan Cr^{III} pada ¼ lokasi oktahedral.
- b. Molibdenum (Mo)
Molibden terutama terdapat sebagai *molibdenit* (MoS₂)
Sebagian molibdenum diperoleh sebagai produk dari bijih CuS.
- c. Tungsten (W)
Wolfram ditemukan dalam tungstat seperti *scheelite* CaWO₄ atau *wolframite* FeWO₄.MnWO₄.

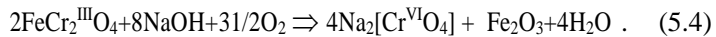
Isolasi

- a. Kromium

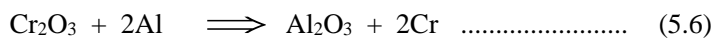
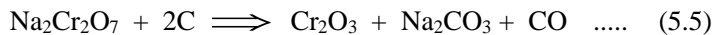
- Kromium diproduksi dalam dua bentuk yaitu ferrokrom dan logam Cr murni tergantung pada penggunaannya.
- Ferrokrom merupakan aliansi termasuk stainless steel dan kromium steel keras. Aliansi tersebut mengandung Fe, Cr dan C yang diperoleh dengan mereduksi bijih chromite dengan C.(dalam furnace).



- Untuk mendapatkan kromium murni diperlukan beberapa tahap. Pertama, bijih chromite direaksikan dengan lelehan NaOH dalam udara (berarti dengan adanya O₂), Cr akan teroksidasi menjadi natrium kromat (Cr^{III} menjadi CrO₄²⁻).



Pada persamaan 5.4, proses dilakukan dengan pemanasan 1100°C. Fe₂O₃ tidak larut tetapi natrium kromat dapat larut, sehingga natrium kromat dapat dipisahkan dengan melarutkannya dalam air dan kemudian diasamkan menjadi natrium bikromat. Natrium bikromat kurang larut, sehingga akan terendapkan. Selanjutnya direduksi dengan C menjadi Cr₂O₃ pada pemanasan. Selanjutnya Cr₂O₃ direduksi menjadi logam Cr oleh Al atau Si.



b. Molibdenum

Molibden dipanggang dengan adanya oksigen menjadi MoO₃. Untuk mendapatkan Mo murni, MoO₃ dilarutkan dalam NH₄OH dan diendapkan sebagai amonium molibdat, dimolibdat atau paramolibdat. Kemudian direduksi dengan hidrogen menghasilkan logam Mo.

c. Tungsten

- Wolframite direaksikan dengan Na₂CO₃ membentuk natrium tungstat, diasamkan menghasilkan asam tungstat (oksida terhidrat). Asam tungstat dipanaskan akan menghasilkan oksida anhidrat. Selanjutnya direduksi

dengan H_2 pada pemanasan pada temperatur $850^\circ C$ menghasilkan logam bubuk berwarna abu-abu.

- Jika yang digunakan scheelite, bahan ini diasamkan dengan HCl maka akan terbentuk asam tungstat (mengendap) dan material lain yang larut.

Kegunaan

a. Kromium

- Sebagaimana logam-logam lain, kromium juga mudah rusak sehingga jarang digunakan dalam bentuk logamnya sendiri. Kromium sering digunakan untuk membuat aliansi non-ferrous.
- Kromium tahan terhadap korosi, sehingga sering digunakan sebagai lapisan pelindung.

b. Molibdenum

- MoO_3 ditambahkan pada steel secara langsung atau MoO_3 dipanaskan dulu dengan Fe dan Al menghasilkan ferromolibdenum, baru kemudian ditambahkan pada steel. Sebanyak 90% Mo digunakan untuk membuat *cutting steel* atau *stainless steel*.
- Molibden digunakan dalam bentuk oksida maupun logam sebagai katalis untuk berbagai reaksi, terutama pada industri petrokimia.
- Molibden juga terlibat dalam beberapa enzim terutama pada enzim yang mereduksi N_2 .

c. Tungsten

- Wolfram digunakan untuk filamen lampu
- Logam tungsten juga digunakan sebagai aliansi baja, adanya sejumlah kecil unsur W maupun Mo ini menyebabkan kenaikan yang signifikan dalam hal kekerasan dan kekuatan. Jadi baja tetap keras meski pada nyala warna merah (mengandung W dan Cr).
- Wolfram karbida untuk melapisi alat potong.

Sifat-sifat

- Cr mudah larut dalam HCl, H_2SO_4 dan $HClO_4$
- Wolfram hanya mudah diserang oleh campuran HNO_3 -HF atau dengan mengoksidasi leburan alkali dengan Na_2O_2 atau KNO_3 -NaOH.

- -Unsur-unsurnya memberikan interstisi keras dan membias serta bersifat inert terhadap B,C, N atau Si pada reaksi yang berlangsung pada suhu tinggi.

E. Group Mangann

Group mangann terdiri dari unsur-unsur transisi deret pertama mangann (Mn), deret kedua technetium (Tc) dan deret ketiga rhenium (Re).

Kelimpahan dan keberadaan

- a. Mangann (Mn)

Mangan relatif melimpah dan merupakan unsur ke-12 yang paling melimpah di kerak bumi. Mangann terdapat dalam banyak deposit terutama oksida (*pirolusit* MnO_2), oksida hidrat (*hausmannit* Mn_3O_4), atau karbonat (*rhodokrosit* MnCO_3).
- b. Technetium (Tc)

Tc tidak terjadi di alam dan merupakan unsur pertama buatan manusia. Semua isotop-isotopnya bersifat radioaktif. Tc merupakan produk fisi/pemecahan uranium, mempunyai waktu paruh $2,1 \times 10^5$ tahun. Tc diperoleh dalam jumlah kilogram dari “tongkat-tongkat” bahan bakar yang dikeluarkan dari reaktor nuklir. Tongkat-tongkat bahan bakar tersebut mengandung 6% Tc dan harus disimpan beberapa tahun agar spesies radioaktif yang waktu paruhnya pendek meluruh lebih dulu. Kemungkinan di bumi jumlah ^{99}Tc lebih banyak dibanding Re.
- c. Rhenium
Re merupakan unsur yang sangat jarang, dan terjadi dalam jumlah kecil pada bijih molibdenum sulfida. Re seringkali berupa oksidanya Re_2O_7 yang berasal dari debu cerobong asap dari pemanggangan bijihnya.

Isolasi

- a. Mangann
Logam dapat diperoleh dari bijih pirolusit (MnO_2) atau dari Mn_3O_4 yang didapat dengan cara pemanggangannya melalui reduksi dengan Al. Mn murni diperoleh dengan elektrolisis larutan berair MnSO_4 .
- b. Technetium
Tc dapat diekstraksi dengan oksidasi menjadi Tc_2O_7 yang volatil. Larutan dapat dipisahkan dengan penukar ion atau ekstraksi pelarut. Tc_2O_7 dapat dilarutkan dalam air membentuk ion pertechnat TcO_4^- dan mengkristal sebagai amonium atau natrium pertechnat. Selanjutnya amonium pertechnat NH_4TcO_4 direduksi dengan H_2 menghasilkan logam Tc.
 ^{97}Tc dan ^{98}Tc diproduksi dengan penembakan neutron pada Mo.
- c. Rhenium
Re dapat diperoleh dari pemanggangan bijihnya. Debu yang dikeluarkan pada pemanggangan bijih mengandung Re_2O_7 ,

dilarutkan dalam alkali menghasilkan larutan yang mengandung ion perhenat ReO_4^- . Larutan ini dipekatkan dan ditambah KCl untuk mengendapkan kalium perhenat KReO_4 . Logam diperoleh dengan mereduksi KReO_4 atau NH_4ReO_4 dengan H_2 .

Kegunaan

a. Mangann

- Hanya sedikit penggunaan Mn sebagai logam, 95% bijih Mn digunakan dalam industri steel untuk memproduksi alloy/aliasi. Ferromangann merupakan alisi terpenting, mengandung 80% Mn.
- Mn merupakan bahan aditif yang penting dalam pembuatan steel, dimana Mn bertindak sebagai *scavenger*/ pembersih (menghilangkan oksigen dan sulfur sehingga mencegah kerapuhan), selain itu Mn juga membentuk aliasi steel yang sangat keras.
- Sejumlah kecil Mn juga digunakan dalam aliasi non-ferrous. Sebagai contoh, mangannin merupakan aliasi yang mengandung 84% Cu, 12% Mn dan 4% Ni. Bahan ini digunakan secara luas dalam instrumen listrik karena tahan terhadap listrik dan tidak terpengaruh oleh temperatur.
- Mn mempunyai kepentingan biologi. Mn merupakan unsur esensial untuk pertumbuhan tanaman. Selain itu Mn juga berperan dalam enzim yang mengkonversi nitrogen menjadi urea yang dieksresikan dalam urin.

b. Technetium

- Logam Tc tidak mempunyai nilai komersial. Karena sifat radioaktifnya, sejumlah kecil senyawaan Tc kadang-kadang diinjeksikan ke pasien untuk kepentingan *scanning* radiografi liver atau organ lainnya.

c. Rhenium

- Sebagian besar Re digunakan untuk membuat alloy Pt-Re yang digunakan sebagai katalis untuk membuat bahan bakar bensin dengan kadar timbal rendah atau bahkan bebas timbal.
- -Sejumlah kecil Re dimanfaatkan sebagai katalis pada reaksi hidrogenasi dan dehidrogenasi.

- Karena Re mempunyai titik leleh yang sangat tinggi, maka Re sering digunakan dalam termokoupele, filament furnace dan filamen spektrometer massa.

Sifat-sifat

- Baik Tc maupun Re bertitik leleh tinggi dan tidak reaktif pada temperatur kamar.
- Tc dan Re dapat terbakar dalam O₂ pada temperatur 400°C menghasilkan oksida M₂O₇ yang mudah menguap.
- Tc larut menghasilkan oksida dalam larutan hangat Br₂ atau HNO₃ panas, sedangkan Re larut dalam H₂O₂ 30%.
- Mangan cukup elektropositif dan mudah larut dalam asam non oksidan.

F. Group Besi

Besi merupakan logam yang digunakan dalam jumlah lebih besar dibanding logam lain. Logam ini merupakan unsur transisi yang sangat penting karena mempunyai fungsi fisiologis pada tanaman dan hewan maupun manusia. Besi terdapat pada protein non heme seperti ferredoksin dan protein heme sitokrom yang berperan sebagai pembawa elektron pada makhluk hidup. Selain itu terdapat pada haemoglobin sebagai pembawa oksigen dalam darah, pada mioglobin untuk menyimpan oksigen, penyimpanan besi pada ferritin dan transferin.

Kelimpahan

a. Besi

Besi merupakan logam yang kelimpahannya menempati urutan kedua sesudah Al dan unsur keempat yang paling melimpah di kerak bumi setelah O, Si dan Al. Bijih utama besi adalah *hematite* (Fe₂O₃), *magnetite* (Fe₃O₄), *limonite* (FeO(OH)), *siderite* (FeCO₃) dan *pyrite* (FeS₂) yang berwarna kuning metalik dan sering disebut *fools gold*.

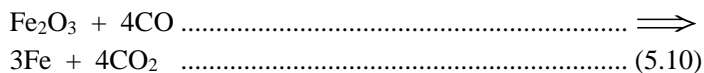
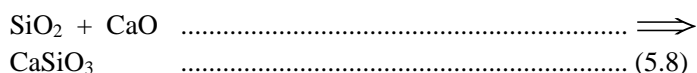
b. Ruthenium (Ru) dan osmium (Os)

Ru dan Os merupakan unsur kelumit yang sangat jarang, ditemukan dalam keadaan metalik bersama-sama dengan logam-logam platinum dan logam-logam seperti Cu, Ag dan Au. Sumber utamanya adalah bijih-bijih NiS atau CuS.

Isolasi

a. Besi

- Besi dapat diperoleh dengan mereaksikan bijih besi dengan karbon monoksida pada temperatur tinggi seperti tampak pada proses furnace Bessemer Blast..
- Bijih besi mengandung pengotor *siliceous* yang dapat dihilangkan menggunakan batu kapur (*limestone*) sebagai bahan pengendap yang murah (lihat persamaan 5.7 dan 5.8 pada proses tersebut). Coke/kokas merupakan bahan bakar (dihasilkan pada temperatur tinggi $\pm 2000^{\circ}\text{C}$) dan merupakan sumber CO merupakan bahan pereduksi (*reducing agent*). Produk berupa gas dikeluarkan melalui bagian atas furnace sementara itu lelehan besi dihilangkan dari bagian dasar. Bara (kalsium metasilikat dan pengotor lainnya) mengapung pada bagian atas dari lapisan besi sehingga mudah dipisahkan.
- Proses Bessemer Blast (semua proses dilakukan dengan pemanasan)



b. Ruthenium dan Osmium

Ru dan Os didapatkan dari lumpur anoda yang terakumulasi pada pemurnian elektrolitik Ni. Lumpur ini mengandung campuran logam-logam platinum bersama-sama dengan Ag dan Au. Unsur-unsur Pd, Pt, Ag dan Au dilarutkan dalam aqua regia, sedangkan residunya mengandung Ru, Os, Rh dan Ir. Setelah pemisahan kompleks, Ru dan Os yang diperoleh berupa bubuk. Kedua unsur ini jarang dan mahal.

Kegunaan

a. Besi

- Fe digunakan sebagai katalis dalam pembuatan NH_3 dengan proses Haber-Bosch.

- Fe digunakan dalam pembuatan alloy ferrous seperti ferrosilikon, ferrochrome, ferromangann dan ferronikel.
 - Fe merupakan unsur esensial bagi makhluk hidup dan merupakan unsur penting yang berperan dalam proses biologi.
- b. Ru dan Os
- Ru digunakan untuk membuat alloy dengan Pd dan Pt
 - Os juga digunakan untuk membuat alloy keras
 - Semua logam-logam platinum mempunyai sifat katalitik yang spesifik.

Sifat-sifat

- Besi murni cukup reaktif, mudah teroksidasi menghasilkan Fe^{III} oksida hidrat yaitu karat yang tidak sanggup melindungi, karena zat ini hancur dan membiarkan permukaan logam yang baru tetap terbuka.
- Logamnya mudah larut dalam asam mineral. Bereaksi dengan asam non oksidan dan tanpa udara menghasilkan Fe^{II} . Jika ada udara atau jika yang digunakan HNO_3 encer panas sejumlah Fe^{II} menjadi Fe^{III} .
- Ru dan Os berkelakuan seperti gas mulia. Kedua unsur ini sangat tahan terhadap serangan asam, tetapi Os dapat teroksidasi menjadi OsO_4 oleh akua regia.

G. Group Kobalt

Anggota group kobalt adalah kobalt (Co), rhodium (Rh) dan Iridium (Ir). Ketiga unsur ini merupakan anggota group VIII pada sistim lama tabel periodik Mendeleyev.

Kelimpahan

a. Kobalt (Co)

Kobalt adalah unsur transisi yang kelimpahannya rendah. Bijih penting yang mengandung Co adalah *cobaltite* (CoAsS), *smaltite* (CoAs_2), dan *linnaeite* (Co_3S_4). Bijih ini selalu ditemukan bersama-sama dengan bijih Ni, sering juga dengan bijih Cu dan kadang-kadang dengan bijih Pb.

b. Rhodium (Rh) dan Iridium (Ir)

Rhodium dan iridium ditemukan bersama-sama dengan logam-logam platinum dan bijih logam lain seperti NiS/CuS.

Isolasi

- a. Kobalt

Co diperoleh dari ekstraksi logam-logam lain. Bijih dipanggang dan diperoleh campuran oksida yang disebut *speisses* As_4O_{10} dan/atau SO_2 . Oksida ini direaksikan dengan H_2SO_4 , maka Fe, Co dan Ni larut dan dapat dipisahkan dari Cu dan Pb. Fe sering kali ada pada bijih sebagai pengotor. Selanjutnya kapur ditambahkan pada larutan untuk mengendapkan Fe sebagai $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)_n$. Kemudian $NaOCl$ ditambahkan untuk mengendapkan $Co(OH)_3$, dan bila dibakar menghasilkan Co_3O_4 kemudian direduksi dengan pemanasan dan H_2 atau charcoal menghasilkan logam Co.
- b. Rhodium dan iridium
 - Rh dan Ir diperoleh dari lumpur anoda yang terakumulasi dalam pemurnian elektrokatalitik Ni. Bahan ini mengandung campuran logam-logam platinum bersama-sama dengan Ag dan Au.
 - Unsur-unsur Pd, Pt, Ag dan Au dilarutkan dalam aqua regia, maka residu mengandung Ru, Os, Rh dan Ir. Setelah pemisahan kompleks Rh dan Ir diperoleh sebagai bubuk.

Kegunaan

- a. Kobalt
 - Co digunakan untuk membuat alloy dengan steel. Alloy ini digunakan dalam mesin turbin dan alat-alat pemotong.
 - Co juga digunakan untuk membuat pigmen pada industri keramik, gelas dan cat.
 - Co adalah feromagnetik (seperti Fe dan Ni), dan dimanfaatkan untuk membuat alloy magnetik seperti alnico (mengandung Al, Ni dan Co). Alloy ini membuat magnet permanen dengan 20-30 kali lebih kuat dibanding magnet Fe.
 - Sebagian kecil garam-garam Co asam lemak digunakan sebagai pengering untuk mempercepat pengeringan minyak cat.
 - Co merupakan unsur esensial tanah subur, dan ada dalam enzim dan vitamin B12.
- b. Rhodium dan iridium
 - Karena mempunyai titik leleh tinggi dan berbentuk bubuk, Rh dan Ir digunakan untuk membuat komponen logam.

- Rh digunakan untuk membuat alloy Pt/Rh dan digunakan dalam proses Ostwald (untuk membuat HNO_3) untuk mengoksidasi NH_3 menjadi NO. Selain itu Rh juga digunakan sebagai katalis.
- Ir (seperti Os) digunakan untuk membuat alloy yang sangat keras untuk membuat poros/as instrumen. Alloy Pt/Ir digunakan untuk membuat elektrode yang *long life*.

H. Group Nikel

Yang termasuk pada group ini adalah nikel (Ni), palladium (Pa) dan platinum (Pt).

Kelimpahan

a. Nikel (Ni)

- Nikel ditemukan beraliasi dengan besi dalam meteor. Di kerak bumi nikel cukup melimpah dan mudah ditemukan.
- Nikel terdapat dalam kombinasi dengan As, Sn dan S.
- Bijih nikel yang mengandung sulfida biasanya bercampur dengan Fe atau Cu sulfida, dalam deposit silikat dan oksida/hidroksida. Bijih terpenting adalah *pentlandite* (Fe, Ni)₉S₈, perbandingan Fe:Ni selalu 1:1. Bijih arsenida dan sulfida lainnya adalah *millerite* (NiS), *niccolite* (NiAs) dan nikel glance (NiAsS). Ketiga bijih ini penting tapi sekarang jarang digunakan. Deposit lain yang penting adalah *garnierite* suatu silikat magnesium nikel dalam berbagai komposisi (Mg,Ni)₆Si₄O₁₀(OH)₈ dan nikeliferrous limonite (Fe,Ni)O(OH)(H₂O)_n.

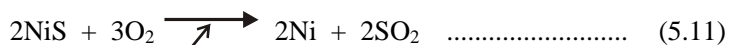
b. Palladium (Pa) dan platinum (Pt)

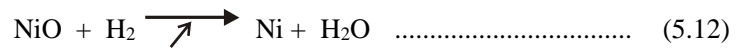
- Pd dan Pt termasuk unsur jarang, tetapi lebih melimpah dibanding logam-logam lain pada group platinum (Ru, Os, Rh dan Ir). Kelimpahan platina sekitar 10⁻⁶ % di kerak bumi, sedangkan lainnya hanya 10⁻⁷ %.
- Unsur terdapat dalam bentuk logamnya, seringkali sebagai aliasi osmeridium, arsenida, sulfida dan bijih lainnya.
- Unsur ini juga sering ditemukan berasosiasi dengan nikel, tembaga, perak dan emas. Sumber terpenting adalah Ni-Cu sulfida Afrika Selatan.

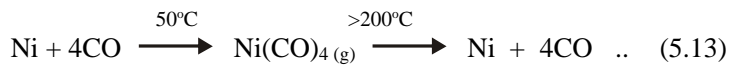
Isolasi

a. Nikel

- Logam Ni dapat diperoleh dengan memanggang bijih nikel di udara yang akan menghasilkan NiO, selanjutnya direduksi dengan C menghasilkan Ni.
- Nikel juga dapat diperoleh melalui serangkaian reaksi metode Mond :







Umumnya nikel terjadi dalam bijih dengan adanya variasi logam-logam lain. Pemanasan dalam oksigen (atmosfer) diikuti reduksi dengan H₂ atau CO menghasilkan campuran logam bebas. Nikel diisolasi dengan mengkonversikan Ni(CO)₄ (titik didih 43°C) yang sangat toksik dan kemudian didekomposisi pada temperatur lebih tinggi.

- b. Palladium dan platinum
- Bijihnya dipekatkan dengan gravitasi dan flotasi setelah bahan ini dilebur dengan batuan kapur, batu bara dan pasir dalam suatu konvertor melalui proses bessemer (lihat bagian besi). Hasil leburan Ni-Cu dicetak ke dalam anoda. Pada proses elektrolisis dalam larutan asam sulfat Cu akan terendapkan pada katoda dan Ni tetap dalam larutan. Dengan elektrodeposisi akan diperoleh kembali logam-logam tersebut, sedangkan untuk logam platina, perak dan emas akan terendapkan pada anoda. Untuk memisahkan ketiga logam ini dapat digunakan presipitasi, pengkristalan, pertukaran ion atau ekstraksi pelarut.
 - Logam Pt juga dapat diperoleh dari pemanasan senyawaan yang mengandung logam tersebut.

Kegunaan

- Penggunaan komersial logam-logam bebas didominasi oleh industri baja (steel). Baja merupakan alloy dengan besi sebagai komponen mayor. Penambahan logam lainnya digunakan untuk memperbaiki sifat-sifat yang diinginkan seperti kekuatan, kekerasan, dan kemudahan untuk diperpanjang/dibengkokkan. Sebagai contoh penambahan vanadium atau nikel dapat meningkatkan kekuatan mekanik.
- Platina dan aliasinya dimanfaatkan dalam kontak listrik.
- Pd dan Pt mampu menyerap sejumlah besar volume molekul hidrogen, Pd digunakan untuk pemurnian H₂ secara difusi karena Pd bersifat permeabel terhadap H₂.

Sifat-sifat

- Logam-logam group platina berwarna putih keabu-abuan.

- Logam Pt dapat ditarik dari larutan asam dengan memberikan Zn.
- Logam-logamnya ini bersifat inert jika dalam keadaan masif. Ru dan Os bereaksi paling kuat dengan fusi oksidasi alkali, Rh dan Ir bereaksi dengan $\text{HCl} + \text{NaClO}_3$ pada $T = 125 - 150^\circ\text{C}$. Pd dan Pt bereaksi dengan HCl pekat + Cl_2 atau air raja.
- Logamnya berupa lembaran tipis atau kertas tipis, khususnya pada padatan pendukung (alumina, charcoal, zeolit) garam logamnya diserap dan direduksi secara in situ, dimanfaatkan secara luas sebagai katalis.

I. Group Tembaga

Group tembaga terdiri dari tiga unsur yaitu tembaga (Cu), perak (Ag) dan emas (Au). Ketiganya mempunyai kemiripan sifat dan kesamaan dalam struktur kristalnya yaitu *cubic close-packed*. Unsur-unsur group ini merupakan penghantar listrik dan panas yang baik dan cenderung tidak reaktif.

Unsur	Struktur elektronik	Keadaan oksidasi
Tembaga (Cu)	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	I II (III)
Perak (Ag)	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$	I II (III)
Emas (Au)	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	I - III

Kelimpahan/Keberadaan

a. Tembaga

- Keberadaan tembaga di kerak bumi tidak melimpah hanya sekitar 55-68 ppm dan kelimpahannya menempati urutan ke-25.
- Meskipun tidak melimpah unsur tembaga terdistribusi secara luas berupa *nuggets* tembaga (potongan/lempengan logam), sulfida, arsenida, klorida dan karbonat.
- Bijih mineral yang paling umum adalah *chalcopirite* (CuFeS_2) yang berkilau dan mirip dengan *pyrite* (FeS_2) tetapi warna tembaganya lebih dominan.
- Bijih lain adalah Cu_2S yang disebut *copper glance/chacocite* yang berwarna abu-abu gelap, *malachite/basic copper carbonate* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ yang berwarna hijau, *cuprite / cuprous oxide* Cu_2O berwarna

merah manikam dan *bornite/ bijih peacock* Cu_5FeS_4 berwarna seperti pelangi (biru, merah, coklat dan ungu)

b. Perak

Perak ditemukan sebagai bijih sulfida *argentite* (Ag_2S), sebaga klorida AgCl (*horn silver*) dan sebagai logam.

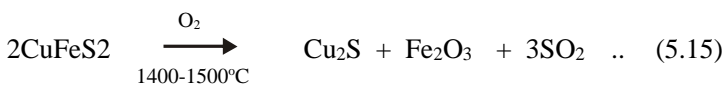
c. Emas

Emas ditemukan sebagai gumpalan logam (nugget), tetapi emas terutama berada sebagai butiran-butiran logam yang terhambur dalam pasir.

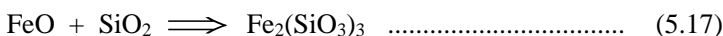
Isolasi

a. Tembaga

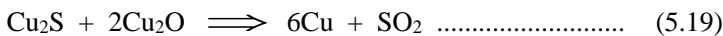
Bijih sulfida seringkali hanya mengandung 0,4 – 1 % tembaga. Tembaga dapat diperoleh dengan cara menghancurkan/melebur bijih tersebut kemudian dipekatkan dengan *froth-flotation* (pengapungan buih) selanjutnya dipanggang dengan udara pada temperatur 1400 – 1500°C.



Selanjutnya ditambah pasir untuk menghilangkan besi sebagai bara silikat besi (*iron silicate slag*) yang mengapung pada permukaan. Udara dialirkan melalui *liquid matte* Cu_2S dengan FeS dan silika yang akan menyebabkan oksidasi parsial:



Setelah beberapa saat aliran udara dimatikan dan akan terjadi reduksi dari oksidan dan sulfida menghasilkan tembaga dengan kemurnian 98-99%.



b. Perak

Terdapat tiga proses ekstraksi yaitu:

- Perak terutama diperoleh sebagai produk dari ekstraksi Cu, Pb atau Zn. Perak didapatkan dari lumpur anoda yang terbentuk dalam pemurnian elektrolitik Cu atau Zn.
- Seng digunakan untuk mengekstrak perak dengan ekstraksi pelarut dari lelehan timbal dalam proses Parke.
- Perak dan emas diekstrak secara bersamaan dengan membuat kompleks sianida yang larut (kompleks siano $M(CN)_2^-$), logam diperoleh dengan adisi seng (Zn). Selanjutnya dimurnikan dengan elektrodeposisi.

c. Emas

- Batuan yang mengandung emas dilebur/dihancurkan dan diekstraksi dengan merkuri atau dengan natrium sianida. Air dan bubuk batuan dilewatkan di atas merkuri dimana emas akan larut membentuk suatu amalgam. Emas diperoleh pada proses distilasi amalgam tersebut (tapi proses ini berdampak negatif terhadap lingkungan karena pencemaran oleh merkuri). Pada proses sianida, batuan yang telah dihancurkan ditreatment dengan larutan NaCN 0,1-0,2% dan kemudian diaerasi.



- Kompleks natrium argentosianida yang terbentuk dapat larut sehingga dapat terpisah dari batuan. Emas diendapkan dari larutan tersebut dengan menambahkan bubuk Zn.

Kegunaan

a. Tembaga

- Tembaga digunakan dalam aliansi yaitu kuningan/brass (Cu/Zn dengan 20-50% Zn), perak nikel (55-65% Cu, 10-18% Ni, 17-27% Zn), bronze fosfor (Cu dengan 1,25-10% Sn dan 0,35% P). Tembaga juga dapat bercampur sempurna dengan emas.
- Seringkali Cu digunakan dalam industri listrik karena sifat konduktivitasnya, juga digunakan untuk pipa air karena tidak reaktif.
- Beberapa senyawaan tembaga digunakan dalam bidang pertanian, misalnya *bordeaux* (campuran $CuSO_4$ dengan $Ca(OH)_2$) yang disemprotkan pada tanaman terutama untuk

mencegah serangan jamur pada daun kentang. Selain itu ada *paris green* suatu insektisida yang merupakan campuran tembaga asetat basa, arsenious oksida dan asam asetat.

- Tembaga dalam jumlah kecil merupakan unsur esensial dalam kehidupan/metabolisme karena berperan dalam pengikatan protein sebagai metalloprotein/enzim.

b. *Perak*

Kegunaan utama perak adalah sebagai AgCl dan AgBr dalam emulsi fotografi, sebagai perhiasan dan ornamen perak, untuk baterai dan kaca perak.

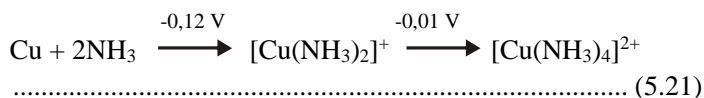
c. *Emas*

- Emas terutama digunakan sebagai kepingan atau batangan emas (bukan uang) dan sebagai perhiasan. Biasanya sebagai perhiasan dicampur dengan tembaga dan perak (aliasi). Banyaknya emas dalam aliasi tersebut dikenal sebagai *karat*. Emas murni adalah 24 karat. Aliasi yang biasa digunakan adalah 9 karat, 18 karat dan 22 karat yang mengandung 9/24, 18/24 dan 22/24 emas murni.
- Emas juga digunakan untuk membuat kontak listrik bebas korosi.

Sifat-sifat

a. Tembaga

- Sangat lambat teroksidasi superfisial dalam uap udara, kadang-kadang menghasilkan lapisan hijau hidrokso karbonat dan hidrokso sulfat.
- Dengan adanya oksigen, tembaga mudah larut dalam HNO₃ dan H₂SO₄. Ia juga larut dalm larutan KCN atau amonia dengan adanya oksigen.



b. Perak

- Ag berwarna putih, mengkilat, lembut dan dapat ditempa (titik leleh 961°C)
- Ag mempunyai hantaran listrik dan tinggi yang sangat tinggi.

- Ag kurang reaktif dibandingkan tembaga kecuali terhadap sulfur dan hidrogen sulfida (dengan cepat akan menghitamkan permukaan perak).
- Ag larut dalam asam pengoksidasi dan dalam larutan sianida dengan adanya oksigen atau peroksida.

c. Emas

- Emas (Au) berwarna kuning lunak (titik leleh 1063°C), merupakan logam yang paling mudah ditarik dan ditempa dibanding logam apapun.
- Au tidak reaktif dan tidak diserang oleh oksigen atau sulfur tapi mudah bereaksi dengan halogen atau dengan larutan yang mengandung atau membebaskan klor (misalnya air raja). Ia juga larut dalam larutan sianida dengan adanya udara atau hidrogen peroksida membentuk $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

J. Group Seng (Seng Zn, kadmium Cd, air raksa Hg)

Kelimpahan

- Unsur-unsur Zn dan Cd mempunyai kelimpahan relatif rendah secara alamiah yaitu sekitar 10^{-6} dari kerak bumi, namun unsur-unsur tersebut telah lama dikenal karena mudah diperoleh dari bijihnya.
- Sumber utama Zn adalah *sphalerite* (ZnFe)S biasanya terdapat bersama dengan galena (PbS), sedangkan mineral Cd jarang ditemukan karena kemiripannya dengan Zn, karena itu Cd ditemukan dalam hampir semua bijih seng (terjadi akibat pertukaran isomorf).
- Bijih air raksa terpenting adalah *cinnabar* (HgS).

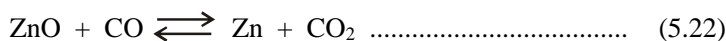
Isolasi

a. Isolasi seng

Isolasi dapat dilakukan dengan cara bijih seng (terutama ZnS) dipekatkan dengan flotasi (pengapungan) diikuti pemangangan untuk mendapatkan ZnO dan SO_2 . (SO_2 digunakan untuk membuat H_2SO_4). Ekstraksi dilakukan terhadap oksida-oksidanya melalui dua proses yaitu:

- 1). ZnO direduksi dengan CO pada temperatur 1200°C dengan menggunakan tungku pemanas (furnace) letupan. Reaksinya reversibel, temperatur tinggi diperlukan untuk menggeser

kesetimbangan ke arah kanan/produk (ingat azas Le Chatelier). Pada keadaan ini Zn berupa gas, dan jika campuran gas Zn dan CO₂ dipindahkan dari furnace dan kemudian didinginkan selanjutnya akan terjadi reoksidasi Zn. Sehingga bubuk seng yang diperoleh mengandung ZnO dalam jumlah yang besar.



2). ZnS dipanaskan di udara pada temperatur rendah, menghasilkan ZnO dan ZnSO₄. Kemudian dilarutkan dalam H₂SO₄. Debu Zn ditambahkan untuk mengendapkan Cd dan selanjutnya larutan ZnSO₄ dielektrolisis menghasilkan Zn murni. Tetapi proses elektrolisis relatif mahal.

b. Isolasi Kadmium

Kadmium ditemukan sebagai unsur kelumit/trace (2 – 3 ppm) dalam kebanyakan bijih Zn. Untuk mengekstraksi Cd, perlakuan bijih seperti isolasi seng. Hasil perlakuan adalah larutan ZnSO₄ yang mengandung sedikit CdSO₄. Cd dilingungi dengan menambahkan logam-logam yang lebih elektropositif untuk menggesernya dari larutan (ingat deret volta). Bubuk Zn ditambahkan pada larutan ZnSO₄/CdSO₄, ketika Zn melarut, Cd akan mengendap karena dalam deret elektrokimia Zn lebih tinggi daripada Cd. Konsentrat Cd yang diperoleh dilarutkan dalam H₂SO₄ dan dimurnikan dengan elektrolisis.



c. Isolasi merkuri

Bijih merkuri yaitu cinnabar (HgS) mempunyai densitas yang sangat tinggi (8,1 g cm⁻³) dipisahkan dari batuan lainnya dan dipisahkan dengan sedimentasi. Jika bijihnya sedikit, dipanaskan di udara (dipanggang) pada temperatur 500 – 600°C. Pada keadaan ini akan diperoleh oksida dan terkomposisi menghasilkan uap, kemudian dikondensasi untuk mendapatkan merkuri.

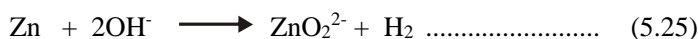


Hg yang diperoleh mungkin mengandung logam-logam kelumit lainnya seperti Pb, Zn, Cd. Hg dengan kemurnian tinggi diperoleh dengan mengalirkan udara melalui logam pada temperatur 250°C, maka logam kelumit lainnya akan membentuk oksida. Oksida-oksida ini akan mengapung pada permukaan, dengan demikian akan mudah dipisahkan.

Sifat-sifat

a. Seng (Zn) dan Kadmium (Cd)

- Zn dan Cd merupakan logam putih, mengkilap tapi mudah ternoda. Selain itu mudah ditempa karena strukturnya dapat berubah dari kemas heksagonal.
- Zn maupun Cd mudah bereaksi dengan asam non oksidan melepaskan H₂ dan menghasilkan ion divalen.
- Zn mudah larut dalam basa kuat membentuk ion zinkat ZnO₂²⁻, sedang Cd tidak larut dalam basa.

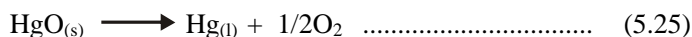


- Zn dan Cd mudah bereaksi jika dipanaskan dalam O₂ menghasilkan oksida.
- Bereaksi dengan halogen dan unsur nonlogam lainnya seperti S, Se, P.
- Kedua unsur tersebut dapat membentuk aliansi, misalnya kuningan (tembaga-seng)

b. Air raksa (Hg)

- Pada temperatur kamar, air raksa berupa cairan yang besinar, pada 20°C mempunyai tekanan uap 1,3 x 10⁻³ mm dan memberikan uap monoatom.
- Hg mudah larut dalam larutan polar maupun nonpolar. Hg mudah hilang dari larutan karena direduksi oleh reduktan kelumit dan dengan reaksi disproporsionasi Hg₂²⁺.
- Karena sifat penguapan dan toksisitasnya yang tinggi Hg harus disimpan dalam wadah tertutup dan dalam ruangan dengan sirkulasi udara yang baik.
- Hg dapat dikonversi oleh bakteri menjadi Hg organik CH₃Hg⁺ yang sangat beracun.
- Hg bersifat inert terhadap asam non oksidan.

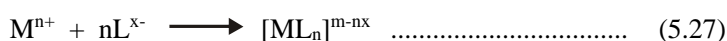
- Reaksi Hg dengan O₂ luar biasa lambat pada temperatur 25°C menghasilkan HgO. Reaksi yang berguna adalah pada temperatur 300 – 350°C, sedangkan di atas 400°C (ΔG menjadi positif) HgO terdekomposisi secara cepat menghasilkan unsur-unsurnya.



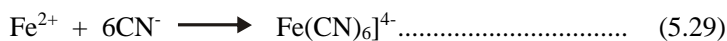
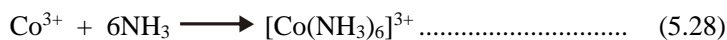
- Kemampuan Hg dalam menyerap O₂ dari udara dan membebaskannya kembali sebagai O₂ adalah penting dalam studi pendahuluan mengenai oksigen oleh Lavoisier dan Priestley.
- Bereaksi dengan halogen dan unsur-unsur nonlogam seperti S, Se, P.
- Hg dapat bergabung dengan banyak logam lainnya. Na atau K bereaksi dengan sangat kuat menghasilkan amalgam.

K. Senyawa Koordinasi dan Ion Kompleks

Kimiawi unsur-unsur transisi didominasi oleh spesies-spesies yang mana logam berikatan secara simultan dalam interaksi asam-basa Lewis dengan dua atau lebih ligan donor. Ligan merupakan basa Lewis yaitu gugus yang mampu mendonorkan pasangan elektron. Ligan dapat berupa molekul netral seperti NH₃ atau ion-ion seperti Cl⁻ atau CN⁻. Senyawaan logam-ligan ini disebut senyawa koordinasi atau kompleks, sedangkan jika dalam keadaan bermuatan disebut ion kompleks. Persamaan pembentukan kompleks secara umum adalah:



Contoh :



Adanya variasi tingkat oksidasi logam dan variasi ligan memberikan peluang yang besar dalam menciptakan berbagai studi tentang bilangan koordinasi. Akan tetapi, sepanjang yang telah diketahui jumlah ligan dan struktur geometri kompleks stabil dari suatu logam tidak jauh dari yang sudah diprediksikan. Kompleks

yang logamnya berada pada keadaan oksidasi (+III) umumnya lebih stabil dibanding logam (+II).

Kemampuan logam-logam transisi membentuk kompleks sangat berbeda dengan unsur-unsur dari blok s dan blok p yang membentuk sedikit senyawaan kompleks. Hal-hal yang mempengaruhi unsur-unsur transisi sebagai pembentuk senyawaan kompleks yang baik adalah:

- unsur-unsur transisi mempunyai ukuran relatif kecil
- unsur-unsur transisi mempunyai muatan ion yang tinggi
- unsur-unsur transisi mempunyai orbital kosong dengan energi rendah yang dapat menerima pasangan elektron mandiri yang didonorkan oleh gugus/ligan.

Beberapa ion logam membentuk kompleks yang sangat stabil dengan ligan yang mengandung atom donor N, O atau F. Selain itu, senyawaan atau ion kompleks unsur-unsur transisi biasanya berwarna.

Senyawa/ion	warna
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	blue
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$	red
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	yellow
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	very pale violet

2.2.2. Latihan-latihan

- Diskusikan, mengapa pada metode Kroll tahap pertama TiO_2 dapat berubah menjadi TiCl_4 ?
- Diskusikan bagaimana memisahkan Ag dan Au yang terdapat dalam suatu sampel batuan?

2.3. PENUTUP

2.3.1. Test Formatif

- Tuliskan persamaan reaksi untuk memisahkan campuran ion-ion Zn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+} yang terdapat pada larutan!
- Mengapa titanium yang cukup melimpah di kerak bumi, jarang digunakan dibandingkan logam-logam yang kelimpahannya rendah?
- Terangkan cara mendapat logam Ni dari bijihnya!
- Sebutkan bijih-bijih penting yang mengandung kobalt!

5. Sebutkan kegunaan tembaga baik sebagai unsur maupun senyawa!

2.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

2.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

2.3.4. Rangkuman

- ✓ Group scandium terdiri dari Sc (scandium), Y (Ytrium), La (lanthanum) dan Ac (actinium). Unsur Sc merupakan unsur yang cukup melimpah (ke-31) tapi tidak mudah ditemukan karena bijihnya yang langka, selain itu unsurnya sulit dipisahkan dengan unsur lain.

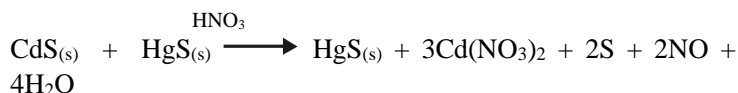
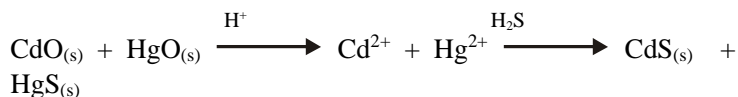
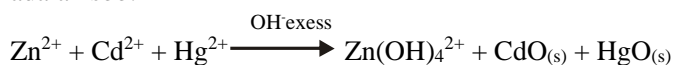
- ✓ Group titanium terdiri dari Ti (titanium), Zr (zirconium) dan Hf (Hafnium). Titanium melimpah (ke-9), sedangkan Zr pada urutan ke-18. Ukuran dan sifat-sifat Hf mirip dengan Zr sehingga Hf selalu ditemukan bersama dengan Zr. Metode kroll merupakan metode untuk memperoleh logam Ti dari bijih ilmenit atau rutil. Zr lebih tahan korosi dibanding Ti.
- ✓ Group vanadium terdiri dari V (vanadium), Nb (niobium) dan Ta (tantalum). Vanadium merupakan unsur yang melimpah (ke-19) namun hanya sedikit deposit yang mengandung vanadium. Nb lebih melimpah daripada Ta. Vanadium murni jarang ditemukan karena reaktif terhadap O₂, N₂ dan C pada temperatur tinggi sehingga sering digunakan pada proses metalurgi.
- ✓ Group kromium terdiri dari Cr (kromium), Mo (molibdenum) dan W (tungsten). Keberadaan Cr di alam cukup melimpah (ke-21), sedangkan Mo dan W jarang. Kromium lebih tahan korosi sehingga sering digunakan sebagai lapisan pelindung.
- ✓ Group Mangann terdiri dari Mn (mangann), Tc (teknetium) dan Re (rhenium). Mangann merupakan unsur yang melimpah di urutan ke-12 dan terjadi dalam bentuk deposit oksida, oksida hidrat dan karbonat. Teknetium tidak terjadi di alam, unsur ini merupakan unsur pertama buatan manusia. Semua isotop Tc bersifat radioaktif. Rhenium kelimpahannya sangat kecil, ditemukan pada bijih molebdenum sulfida. Mangann merupakan bahan aditif yang penting dalam pembuatan aliasi/alloy.
- ✓ Group besi terdiri dari Fe (besi), Ru (rhutenium) dan Os (osmium). Kelimpahan besi menempati urutan ke-4. Unsur Ru dan Os merupakan unsur kelumit yang sangat jarang dan ditemukan dalam keadaan metalik bersama-sama dengan logam Pt, Cu, Ag dan Au. Proses Bessemer Blast merupakan cara untuk mendapatkan besi dari bijihnya. Besi murni merupakan logam yang reaktif mudah teroksidasi menghasilkan karat (dikatakan besi terkorosi).
- ✓ Group kobalt terdiri dari Co (kobalt), Rh (rhodium), dan Ir (iridium). Kelimpahan unsur kobalt kecil, Rh dan Ir ditemukan bersama-sama dengan logam Pt dan bijih logam lainnya. Kobalt sering digunakan untuk membuat alloy, alloy magnetic, pigment keramik. Rhodium dimanfaatkan untuk membuat alloy Pt/Rh

dan proses Oswalt untuk memproduksi HNO_3 . Iridium digunakan untuk membuat alloy Pt/Ir yang keras.

- ✓ Group nikel terdiri dari Ni (nikel), Pd (palladium) dan Pt (platinum). Nikel cukup melimpah, sering berkombinasi dengan Fe, As, Sn dan S. Palladium dan Pt termasuk unsur jarang tapi lebih melimpah dibanding logam lain pada group platinum (Ru, Os, Rh dan Ir). Metode Mond merupakan cara untuk mendapatkan logam Ni dari bijihnya.
- ✓ Group tembaga terdiri dari Cu (tembaga), Ag (perak) dan Au (emas). Ketiga unsur ini memiliki kemiripan sifat dan kesamaan struktur Kristal. Meskipun kelimpahannya menempati urutan ke-25, tembaga terdistribusi secara luas berupa gumpalan logam demikian juga dengan emas.
- ✓ Group seng terdiri dari Zn (seng), Cd (Kadmium) dan Hg (merkuri/air raksa). Unsur-unsur Zn dan Cd kelimpahannya kecil namun mudah diperoleh dari bijihnya. Kadmium ditemukan pada hampir semua bijih Zn sebagai akibat pertukaran isomorf.
- ✓ Kemampuan logam-logam transisi untuk membentuk senyawa kompleks sangat berbeda dengan unsur-unsur blok s dan p. Hal ini dikarenakan unsur-unsur transisi mempunyai (1) ukuran relatif kecil (2) muatan ionnya tinggi (3) orbital kosong dengan energi rendah.

2.3.5. Kunci Jawaban

1. Reaksi pemisahan campuran ion-ion Zn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+} adalah sbb:



2. Titanium melimpah tapi jarang digunakan karena titanium merupakan logam yang aktif dengan afinitas besar terhadap oksige, jadi keberadaannya di alam umumnya berupa senyawa. Untuk mendapatkan logamnya dengan cara reduksi sulit oleh karena itu perlu teknik khusus yang relative mahal.
3. Logam Ni dapat diperoleh dengan memanggang bijih nikel di udara yang akan menghasilkan NiO, selanjutnya direduksi dengan C menghasilkan Ni. Selain itu Nikel juga dapat diperoleh melalui serangkaian reaksi yang dikenal dengan Metode Mond yaitu:



Umumnya nikel terjadi dalam bijih dengan adanya variasi logam-logam lain. Pemanasan dalam oksigen (atmosfer) diikuti reduksi dengan H₂ atau CO meghasilkan campuran logam bebas. Nikel diisolasi dengan mengkonversikan Ni(CO)₄ (titik didih 43°C) yang sangat toksik dan kemudian didekomposisi pada temperatur lebih tinggi.

4. Bijih-bijih yang mengandung kobalt adalah kobaltit (CoAsS), smaltit (CoAs₂), linnaeit (Co₃S₄). Selain terdapat pada bijih utama kobalt juga sering ditemukan pada bijih tembaga(Cu) dan bijih timbal (Pb).
5. Kegunaan tembaga adalah sebagai dalam aliasi yaitu kuningan/ brass (Cu/Zn dengan 20-50%Zn), perak nikel (55-65% Cu, 10-18% Ni, 17-27% Zn), bronze fospor (Cu dengan 1,25-10% Sn dan 0,35% P). Tembaga juga dapat bercampur sempurna dengan emas.

Sebagai logam seringkali Cu digunakan dalam industri listrik karena sifat konduktivitasnya, juga digunakan untuk pipa air karena tidak reaktif.

Sebagai senyawa beberapa senyawaan tembaga digunakan dalam bidang pertanian, misalnya *bordeaux* (campuran CuSO₄ dengan Ca(OH)₂) yang disemprotkan pada tanaman terutama untuk mencegah serangan jamur pada daun kentang. Selain itu

ada *paris green* suatu insektisida yang merupakan campuran tembaga asetat basa, arsenious oksida dan asam asetat.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & hall Inc.

VI

POKOK BAHASAN VI UNSUR-UNSUR LANTANIDA, AKTINIDA DAN TRANSAKTINIDA

VI.1. SUB POKOK BAHASAN UNSUR-UNSUR LANTANIDA

1.1. PENDAHULUAN

1.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang kelimpahan, keberadaan, isolasi dan kegunaan unsur-unsur lantanida.

1.1.2. Relevansi

Materi sub pokok bahasan ini berhubungan dengan mata kuliah lain seperti tentang senyawa kompleks, pemisahan dan ekstraksi logam dari mineral.

1.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat/karakter, keadaan oksidasi yang stabil untuk unsur-unsur lantanida dan menjelaskan kelimpahan, keberadaan, kegunaan masing-masing unsur group lantanida.

2. Kompetensi Dasar

- a. Menyebutkan sifat fisika dan kimia unsur-unsur anggota lantanida
- b. Menyebutkan keadaan oksidasi yang stabil unsur-unsur lantanida.
- c. Menjabarkan kelimpahan dan keberadaan unsur-unsur lantanida.
- d. Menguraikan proses isolasi dan pemisahan unsur-unsur lantanida

e. Menjabarkan kegunaan unsur-unsur lantanida

1.2. PENYAJIAN

1.2.1. Uraian

A. Kelimpahan, Keberadaan Unsur Lantanida

Lantanida merupakan istilah yang mencakup lanthanum sendiri serta prototip kempat belas unsur sesudahnya. Lantanida juga sering disebut unsur tanah jarang. Kelimpahan unsur-unsur ini bervariasi di kerak bumi, cerium terdapat lebih dari 60 ppm (lebih dari 3x lithium). Untuk unsur-unsur 4f lainnya mempunyai konsentrasi antara 0,5–10 ppm kecuali Pm karena isotopnya tidak stabil.

Kelimpahan unsur-unsur dan jumlah isotop yang terjadi secara alamiah bervariasi (tabel 6.1). Menurut **aturan Harkin** (*Harkin's rule*) unsur dengan nomor atom genap (jumlah proton dalam inti adalah genap) lebih melimpah dibanding unsur-unsur tetangga dengan nomor atom ganjil. Unsur dengan nomor atom genap juga mempunyai isotop lebih stabil. Sedangkan unsur dengan nomor atom ganjil tidak pernah mempunyai lebih dari dua isotop satbil. Pada tabel 6.2 dapat dilihat stabilitas inti berhubungan dengan jumlah neutron dan proton dalam inti.

Tabel 6.1 Kelimpahan unsur-unsur lantanida di kerak bumi dan jumlah isotop

No. Atom	Unsur	Kelimpahan (ppm)	Isotop
58	Cerium (Ce)	66	4
59	Praseodymium (Pr)	9,1	1
60	Neodymium (Nd)	40	7
61	Prometium (Pm)	0	0
62	Samarium (Sm)	7	7
63	Europium (Eu)	2,1	2
64	Gadolinium (Gd)	6,1	7
65	Terbium (Tb)	1,2	1
66	Dysprosium (Dy)	4,5	7
67	Holmium (Ho)	1,3	1
68	Erbium (Er)	3,5	6
69	Thulium (Tm)	0,5	1
70	Ytterbium (Yb)	3,1	7
71	Lutetium (Lu)	0,8	2

Tabel 6.2 Jumlah inti stabil dengan jumlah neutron genap dan ganjil

No. Atom	Jumlah neutron	Inti stabil
Genap	Genap	164
Genap	Ganjil	55
Ganjil	Genap	50
Ganjil	Ganjil	4

Unsur-unsur lantanida mempunyai sifat yang hampir sama, oleh karena itu sering ada secara bersamaan di alam. Unsur-unsur lantanida terutama terjadi sebagai ion-ion M^{3+} dalam bentuk oksida atau bijih fosfat. Bijih maupun mineral yang sudah dikenal adalah:

1. *Monazite* merupakan mineral terpenting dan tersebar paling luas. Mineral ini mengandung paling banyak La fosfat dan trivalen fosfat unsur-unsur lantanida ringan (Ce, Pr dan Nd). Selain mengandung sejumlah Y dan unsur lantanida berat dan thorium fosfat.
2. *Bastnaesite* merupakan campuran fluorokarbonat $M^{III}CO_3F$ dimana $M=La$ atau lantanida lain. Hanya ditemukan di USA dan Madagaskar.
3. Mineral lain adalah *xenotime*.

B. Isolasi Unsur Lantanida

Sifat-sifat ion logam ditentukan oleh ukuran dan muatannya. Semua lantanida mempunyai tipe trivalen dan ukurannya identik, sehingga sifat-sifat kimianya identik. Pemisahan satu lantanida dari lainnya sangat sulit. Metode klasik yang digunakan didasarkan pada sifat-sifat dasar, stabilitas atau kelarutannya. Tetapi beberapa tahun terakhir hanya metode pertukaran ion dan perubahan valensi yang digunakan.

1. Presipitasi

Jika suatu ion hidroksil ditambahkan pada larutan yang mengandung campuran $Ln(NO_3)_3$, maka basa paling lemah yaitu $Lu(OH)_3$ akan terendapkan paling awal dan basa paling kuat $La(OH)_3$ akan terendapkan terakhir. Endapan mengandung unsur-unsur sebelah kiri dari deret, sedangkan dalam larutan

mengandung unsur-unsur sebelah kanan deret. Endapan dapat disaring, dan hanya pemisahan parsial yang berpengaruh. Endapan dapat dilarutkan kembali dalam HNO_3 dan proses dapat diulang untuk mendapatkan kemurnian lebih tinggi.

2. Reaksi termal

Jika campuran $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ digabung, temperatur akan tercapai ketika nitrat basa paling rendah berubah ke bentuk oksidanya. Campuran kemudian dicuci dengan air. Nitrat larut dan dapat disaring dan terpisah dari oksida yang tak larut. Oksida dilarutkan dalam HNO_3 dan proses dapat diulang.

3. Kristalisasi terfraksi

Metode ini dapat digunakan untuk memisahkan garam-garam lantanida. Dasar pemisahan ini adalah kelarutan, dimana kelarutan berkurang dari La ke Lu. Garam-garam pada Lu akan mengkristal pertama. Nitrat, sulfat, bromat, perklorat dan oksalat digunakan sebagai garam rangkap seperti $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (dapat mengkristal dengan baik). Proses diulang beberapa kali untuk mendapatkan hasil yang bagus. Pelarut non-air seperti dietil eter digunakan untuk memisahkan $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ dan $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$.

4. Pembentukan kompleks

Campuran ion-ion lantanida direaksikan dengan bahan pengompleks seperti EDTA (*ethylenediaminetetraacetic acid*), maka semua ion akan membentuk kompleks. Ion-ion dari sebelah kanan deret lantanida seperti Lu^{3+} membentuk kompleks paling kuat karena ukuran ionnya paling kecil. Oksalat lantanida tidak larut, tetapi penambahan ion oksalat pada larutan ini tidak menghasilkan endapan karena ion-ion Ln^{3+} semua membentuk kompleks dengan EDTA. Jika asam ditambahkan pada larutan, kompleks EDTA yang kestabilannya paling rendah akan terdisosiasi. Akibatnya lepasnya ion-ion ini, ion-ion dari sebelah kiri deret lantanida seperti Ce^{3+} , Pr^{3+} dan Nd^{3+} segera mengendap sebagai oksalat, selanjutnya dipisahkan dengan penyaringan. Tetapi pemisahan ini belum sempurna, sehingga oksalat dilarutkan kembali dan proses diulang beberapa kali.

5. Ekstraksi pelarut

Ion-ion Ln^{3+} lebih berat biasanya lebih larut dalam tributilposfat dibanding ion-ion Ln^{3+} ringan. Tetapi kelarutannya dalam air

dan dalam pelarut ionik berkebalikan. Perbandingan koefisien partisi $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ dan $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ antara larutan ion logam dalam HNO_3 dan tri-n-butylposfat adalah 1:1,06. Perbedaan tersebut sangatlah kecil, tetapi dengan menggunakan *continous counter-current apparatus* bilangan partisi yang sangat besar dapat diperoleh secara otomatis. Jumlah logam dalam kilogram dapat diperoleh dengan metode ini, bahkan dengan kemurnian 95%.

6. Perubahan valensi

Hanya sedikit lantanida yang mempunyai tingkat oksidasi (+IV) atau (+II). Sifat-sifat Ln^{4+} maupun Ln^{2+} berbeda dari Ln^{3+} yang pemisahannya relatif lebih mudah.

Cerium

Cerium dapat dipisahkan dari campuran lantanida sangat mudah, hanya lantanida yang mempunyai ion Ln^{4+} stabil dalam larutan berair. Oksidasi larutan yang mengandung campuran ion-ion Ln^{4+} dengan NaOCl pada kondisi alkali menghasilkan Ce^{4+} . Karena Ce^{4+} lebih kecil dan kurang basa dibanding Ce^{3+} atau Ln^{3+} lainnya. Selanjutnya Ce^{4+} dipisahkan dengan hati-hati, endapan CeO_2 atau $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ terpisah dari ion-ion trivalen dalam larutan.

Alternatif lain, Ce^{4+} dapat diekstraksi dengan cepat dari lantanida Ln^{3+} lainnya dengan ekstraksi pelarut dalam HNO_3 menggunakan tributilposfat. 90% Ce murni dapat diperoleh dalam satu langkah dari campuran yang mengandung 40% Ce.

Europium

Sifat-sifat Eu^{2+} sangat berbeda dari Ln^{3+} . Europium sulfat $\text{Eu}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ merupakan anggota group II sulfat dan tidak larut dalam air, sedangkan Ln^{3+} sulfat larut. Jika larutan ion-ion Ln^{3+} direduksi secara elektrolitik menggunakan katoda merkuri atau menggunakan amalgam seng akan diperoleh Eu^{2+} . Dengan adanya H_2SO_4 maka EuSO_4 akan mengendap. Dengan demikian endapan dapat dipisahkan dengan penyaringan. Sm^{2+} dan Yb^{2+} juga dihasilkan dengan cara sama, tetapi oksidasinya dengan air adalah lambat.

7. Pertukaran ion

Pertukaran ion merupakan metode terpenting, karena metode umum yang sangat cepat dan efektif untuk pemisahan dan pemurnian lantanida. Larutan ion-ion lantanida dilewatkan

kolom resin penukar ion sintetik seperti Dowex 50. Bahan ini merupakan polistirena sulfonat dan mengandung gugus fungsi -SO₃H. Ion Ln³⁺ akan teradsorb ke dalam resin dan akan menggeser H⁺ dari -SO₃H dan terperangkap pada resin menjadi -SO₃⁻Ln³⁺.



Ion H⁺ yang dihasilkan selanjutnya dicuci melalui kolom. Kemudian ion logam dielusi. Agen pengelusi adalah agen pengompleks, sebagai contoh adalah larutan buffer asam sitrat/amonium sitrat atau larutan (NH₄)₃H.EDTA pada pH 8. Seandainya yang digunakan adalah asam sitrat, maka reaksi kesetimbangan adalah:



Larutan sitrat mengalir dalam kolom, ion Ln³⁺ akan bergeser dari resin dan membentuk kompleks sitrat. Ion-ion lantanida lebih kecil seperti Lu³⁺ membentuk kompleks lebih kuat dengan sitrat daripada ion-ion lebih besar seperti La³⁺. Sehingga ion-ion lebih kecil dan lebih berat akan terelusi pertama. Pemisahan dengan kolom penukar ion yang panjang dapat menghasilkan unsur-unsur dengan kemurnian 99,9%.

Ekstraksi unsur dari bijih monazite

Monazite direaksikan dengan H₂SO₄ pekat panas, maka Th, La dan lantanida akan larut sebagai sulfat, sehingga dapat dipisahkan dari bahan-bahan tak larut. Th terendapkan sebagai ThO₂ oleh netralisasi parsial dengan NH₄OH.Na₂SO₄ yang digunakan untuk *salt out* La dan lantanida ringan sebagai sulfat, sehingga terpisah dari lantanida berat yang ada dalam larutan. Lantanida ringan teroksidasi dengan bubuk Ca(OCl)₂. Ion Ce³⁺ teroksidasi menjadi Ce⁴⁺ yang terendapkan sebagai Ce(IO₃)₄ dan dapat dipisahkan. Ion La³⁺ dipisahkan dengan ekstraksi pelarut dengan tri-n-butylposfat. Unsur-unsur individu dapat diperoleh dengan metode pertukaran ion.

C. Sifat-sifat dan Kecenderungan antar Unsur Lantanida

Sifat-sifat fisik dan kimia unsur ini dapat dilihat pada tabel 6.3. Data-data pada tabel tersebut dapat digunakan untuk merasionalkan

diskriptif kimianya secara garis besar yaitu energi ionisasi/ kecenderungan keadaan oksidasi dan efek ukuran.

Tabel 6.3 Sifat-sifat unsur lantanida

Unsur	Tl, °C	EI, eV		$\epsilon^{\circ}_{red}, V$ M ³⁺ /M	r (M ³⁺), pm	MCl ₃ (s)	
		EI ₁	EI ₁₋₃			BK	Tl, °C
La	920	5,6	35,8	-2,37	106	9	860
Ce	798	5,5	36,5	-2,34	103	9	817
Pr	931	5,4	37,6	-2,35	101	9	786
Nd	1010	5,5	38,3	-2,32	100	9	758
Pm	1080	5,6	38,7	-2,29	98	9	682
Sm	1072	5,6	40,1	-2,30	96	9	678
Eu	822	5,7	41,8	-1,99	95	9	850
Gd	1311	6,1	38,9	-2,29	94	9	609
Tb	1360	5,8	39,2	-2,30	92	8	588
Dy	1409	5,9	40,4	-2,29	91	8	718
Ho	1470	6,0	40,6	-2,33	89	6	718
Er	1522	6,1	40,7	-2,31	88	6	776
Tm	1545	6,2	41,9	-2,31	87	6	824
Yb	824	6,3	43,5	-2,22	86	6	865
Lu	1656	5,4	40,3	-2,30	85	6	905

Keterangan: Tl = titik leleh EI = energi ionisasi BK = bilangan koordinasi

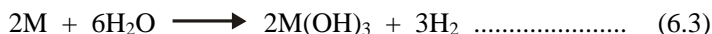
C.1. Energi ionisasi dan keadaan oksidasi

Pada unsur-unsur lantanida ditemukan adanya peningkatan energi ionisasi dalam deret tersebut. Kecenderungan peningkatan energi ionisasi pertama (IE₁) kurang jelas dibanding peningkatan jumlah tiga energi ionisasi yang pertama (IE₁ + IE₂ + IE₃). Jumlah tiga energi ionisasi pertama merupakan parameter penting karena kebanyakan logam-logam lantanida berada pada keadaan M^{III}. Pada gambar 6.2 dapat dilihat bahwa deviasi dari kecenderungan umum teramati hanya untuk Eu/Gd dan Yb/Lu yang melibatkan pengisian setengah pengisian penuh pada orbital f-nya.

Ion-ion M³⁺ mempunyai konfigurasi [Xe](6s⁰)(5d⁰)4fⁿ. Hal ini konsisten dengan pengecualian bahwa orbital 4f harus distabilkan lebih cepat daripada tingkat 5d atau 6s dengan melepaskan elektron. Keadaan M^{III} dominan untuk unsur-unsur lantanida, sebagai bukti

adalah adanya potensial negatif yang kuat untuk pasangan M^{III}/M dan M^{III}/M^{II} . Sebagai konsekuensinya logam-logam bebas direduksi secara kuat, dimana hal ini mirip dengan unsur-unsur group 1 dan 2.

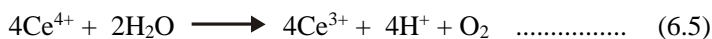
Contoh:



Keadaan oksidasi stabil lainnya adalah Ce^{IV} , Tb^{IV} , Eu^{II} , dan Yb^{II} yang semuanya dapat dijelaskan melalui konfigurasi elektronnya. Hal ini berhubungan dengan orbital 4f yang kosong ($4f^0$), setengah isi ($4f^7$) atau terisi penuh ($4f^{14}$). Sehingga EuO , CeO_2 , $EuCl_2$ dan CeF_4 relatif stabil dibanding terhadap senyawa-senyawa analog dari lantanida lainnya. Ce^{III} secara termodinamika stabil dalam larutan berair:



Disproporsionasi Ce^{3+} tidak disukai, Ce^{4+} direduksi oleh air:



$$E = + 0,38 \text{ V}$$

C.2. Efek Ukuran

Sesuai dengan kecenderungan pada tabel periodik, jari-jari logam dan ionik berkurang dalam deret lantanida. Variasi dalam jari-jari M^{3+} beraturan (lihat tabel 6.3). Hal ini menimbulkan beberapa efek/pengaruh sekunder. Selain itu bilangan koordinasi untuk garam halida cenderung berkurang dalam deret ini. $LaCl_3(s)$ membentuk struktur kompleks dimana ion La^{3+} berkoordinat 9. Tipe ini teramati untuk 8 anggota pertama dari deret ini. Kebalikannya $TbCl_3$ dan $DyCl_3$ mempunyai ion logam berkoordinat 8, anggota lainnya mempunyai logam yang berkoordinat secara oktahedral dalam garam MCl_3 .

Sesuai dengan kecenderungan jari-jari ionik, energi kisi meningkat dalam deret tersebut. Faktor yang bersifat berlawanan arah melibatkan tipe kisi (berkurangnya bilangan kordinasi menyebabkan berkurangnya konstanta Modelung) dan meningkatkan energi ionisasi (dapat dilihat pada bab padatan ionik struktur senyawa anorganik).

Perbedaan sifat-sifat oksidasi-reduksi dan kompleksasi dimanfaatkan untuk pemisahan kation-kation lantanida. Monazit merupakan kompleks fospat (MPO_4 , dimana M adalah campuran logam-logam trivalent). Bahan ini larut dalam H_2SO_4 pekat, thorium

dapat terendapkan sebagai ThO₂ dengan pengaturan pH larutan yang dihasilkan. Filtrat dapat diperlakukan dengan bahan pengoksidasi (seringkali OCl⁻) untuk mengoksidasi cerium secara selektif dan pengendapannya sebagai CeO₂, sisa lantanida lainnya dalam M^{III} dan dalam larutan. Reduksi (dengan zink amalgam) digunakan untuk mengendapkan EuSO₄.

Sisa lantanida dalam larutan dapat dipisahkan secara efisien dengan kromatografi penukar ion, seringkali menggunakan EDTA sebagai khelat. Konstanta kesetimbangan untuk kompleksasi meningkat dalam deret ini dengan range nilai sekitar 10⁴.



$$K_f = 2,0 \times 10^{15} \text{ untuk La}^{3+}$$

$$K_f = 1,5 \times 10^{19} \text{ untuk Lu}^{3+}$$

Dengan demikian lutetium merupakan kompleks paling kuat, terelusi paling awal kemudian diikuti urutan yang berkebalikan nomor atom (nomor atom besar akan keluar lebih dulu).

D. KONTRAKSI LANTANIDA

Jari-jari kovalen dan ionik normalnya meningkat dalam satu golongan pada tabel periodik, hal ini terjadi karena adanya pengisian ekstra pada kulit elektron. Dalam satu periode dari kiri ke kanan jari-jari kovalen maupun ionik berkurang. Hal ini dikarenakan orbital elektron ekstra tidak melindungi muatan inti ekstra secara sempurna. Efek perlindungan elektron berkurang pada orbital s > p > d > f . Pengkerutan (kontraksi) ukuran dari satu elemen ke lainnya adalah kecil. Tetapi efek tambahan pada keempatbelas unsur lantanida dari Ce-Lu sekitar 0,2 Å^o, dimana hal ini dikenal sebagai kontraksi lantanida.

Kekerasan, titik leleh dan titik didih semua unsur meningkat dari Ce ke Lu. Hal ini karena ukurannya berkurang sehingga tarik menarik antara atom meningkat. Kontraksi lantanida mereduksi jari-jari empat unsur terakhir. Karena ukuran ion lantanida berat terutama Dy³⁺ dan Ho³⁺ mirip dengan Y³⁺, maka sifat-sifat kimianya sangat mirip, sehingga untuk memisahkannya sangat sulit.

Tabel 6.4. Jari-jari ionik Sc³⁺, Y³⁺ dan La³⁺ serta ion-ion Ln³⁺ (A°)

Sc															
0,745															
Y															
0,900															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
Lu	1,032	1,02	0,99	0,983	0,97	0,958	0,947	0,938	0,923	0,912	0,901	0,890	0,880	0,868	0,861

Tabel 6.5 Jari-jari kovalen unsur-unsur transisi (A°)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1,44	1,32	1,22	1,17	1,17	1,17	1,16	1,15
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
1,62	1,45	1,34	1,29	-	1,24	1,25	1,28
La	* Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
1,69	1,44	1,34	1,30	1,28	1,26	1,26	1,29

Tanda * : 14 unsur lantanida

Pada tabel 6.4 dan tabel 6.5 dapat diperbandingkan antara jari-jari ionik dan kovalen. Jari-jari ionik tergantung pada bagaimana elektron dihilangkan dari atom. Karena kontraksi ukuran terjadi pada deret lantanida, unsur-unsur yang mengikuti deret ketiga pada unsur transisi dianggap lebih kecil. Normalnya ukuran meningkat dari Sc<Y<La dan menghilang setelah lantanida. Sehingga pasangan unsur seperti Zr/Hf, Nb/Ta dan Mo/W mempunyai ukuran yang identik. Kesamaan sifat pasangan tersebut membuat pemisahan kimianya sangat sulit. Ukuran jari-jari pada baris ketiga unsur transisi sangat mirip dengan baris kedua unsur transisi (tabel 6.5).

E. KIMIAWI LANTANIDA

Garam-garam biner dan terner

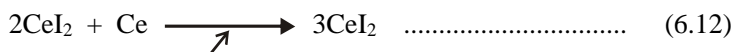
Seperti telah kita ketahui bahwa logam-logam bebas dari golongan lantanida bersifat sangat reaktif terhadap oksidasi, akibatnya dapat terjadi reaksi secara langsung dengan halogen, oksigen dan bahkan dengan nitrogen (pada temperatur yang semakin naik) menghasilkan garam biner M^{III}.



>800°C



Untuk senyawaan dihalida seringkali dapat dibuat, khususnya pada kondisi reduksi.



Hidrida biner dan karbida diperoleh dengan kombinasi langsung unsur-unsur pada temperatur tinggi. Hidrida dapat dibagi menjadi dua yaitu:

- Saline dengan formula MH_3 (ionic) dan hidrida yang mirip dengan golongan 1 (NaH) dan 2 (CaH_2).
- Hidrida dengan formula MH_2 .

Senyawaan biner oksida dan halida dalam beberapa hal mirip dengan Mg dan Ca. Hal ini wajar karena rasio muatan/ukuran (charge/size) ion-ion M^{3+} dapat dibandingkan terhadap Mg^{2+} dan Ca^{2+} . Contoh kemiripan sifat kimia adalah pembentukan senyawaan terner sebagaimana yang terjadi pada CaX_2 dan CaO.



1.2.2. Latihan-latihan

1. Beri penjelasan mengapa pada unsur Ce sampai Lu, kekerasan, titik didih dan titik lelehnya meningkat!
2. Metode apa yang anda pilih untuk memisahkan beberapa unsur lantanida yang terdapat dalam suatu campuran, jika diketahui unsur-unsur lantanida tersebut mempunyai beberapa bilangan oksidasi.

1.3. Penutup

1.3.1. Test Formatif

1. Apa yang dimaksud dengan kontraksi lantanida?
2. Mengapa kita kesulitan dalam memisahkan unsur-unsur lantanida?
3. Sebutkan keadaan oksidasi yang stabil untuk unsur lantanida!
4. Bagaimana memisahkan unsur-unsur lantanida dengan metode kristalisasi terfraksi?
5. Sebutkan mineral utama yang mengandung unsur lantanida!

1.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

1.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

1.3.4. Rangkuman

- ✓ Lantanida merupakan istilah yang mencakup lanthanum sendiri serta prototip keempat belas unsur sesudahnya. Kelimpahan unsur-unsur dan jumlah isotop yang terjadi secara alamiah bervariasi. Menurut **aturan Harkin** (*Harkin's rule*) unsur dengan nomor atom genap lebih melimpah dibanding unsur-unsur tetangga dengan nomor atom ganjil. Unsur dengan nomor atom genap juga mempunyai isotop lebih stabil. Sedangkan unsur dengan nomor atom ganjil tidak pernah mempunyai lebih dari dua isotop stabil.
- ✓ Metode klasik digunakan untuk memisahkan unsur lantanida didasarkan pada sifat-sifat dasar, stabilitas atau kelarutannya. Tetapi beberapa tahun terakhir hanya metode pertukaran ion dan perubahan valensi yang digunakan.
- ✓ Jumlah tiga energi ionisasi pertama merupakan parameter penting karena kebanyakan logam-logam lantanida berada pada keadaan M^{III} . Keadaan M^{III} dominan untuk unsur-unsur lantanida, sebagai bukti adalah adanya potensial negatif yang kuat untuk pasangan M^{III}/M dan M^{III}/M^{II} .
- ✓ Kontraksi lantanida adalah pengurangan jari-jari ionik dalam deret lantanida. Umumnya jari-jari ionik maupun kovalen akan bertambah jika semakin ke bawah dalam satu golongan. Tetapi pada deret lantanida tidak demikian, bahkan hampir sama dengan deret ketiga unsur transisi.
- ✓ Logam-logam bebas dari golongan lantanida bersifat sangat reaktif terhadap oksidasi, akibatnya dapat terjadi reaksi secara langsung dengan halogen, oksigen dan bahkan dengan nitrogen (pada temperatur yang semakin naik) menghasilkan garam biner M^{III} .

1.3.5. Kunci Jawaban

1. Kontraksi lantanida adalah pengurangan jari-jari ionik dalam deret lantanida. Umumnya jari-jari ionik maupun kovalen akan bertambah jika semakin ke bawah dalam satu golongan. Tetapi pada deret lantanida tidak demikian, bahkan hampir sama dengan deret ketiga unsur transisi. Skala kontraksi lantanida lebih besar dibandingkan kontraksi yang terjadi pada deret lain,

hal ini terjadi karena efek shielding elektron 4f pada lantanida sangat lemah.

2. Unsur-unsur lantanida sulit dipisahkan antara satu dengan lainnya karena adanya kemiripan sifat (ukuran dan muatan) sebagai akibat adanya kontraksi lantanida.
3. Umumnya unsur-unsur lantanida mempunyai bilangan oksidasi 2+, 3+ dan 4+. Hal ini dapat dijelaskan dari konfigurasi elektronnya yang berkaitan dengan orbital 4f yang kosong ($4f^0$), setengah penuh ($4f^7$) dan penuh ($4f^{14}$).
4. Pemisahan dengan metode kristalisasi terfraksi dapat diterapkan pada garam-garam lantanida. Dasar pemisahan ini adalah kelarutan, dimana kelarutan berkurang dari La ke Lu. Garam-garam pada Lu akan mengkristal pertama. Nitrat, sulfat, bromat, perklorat dan oksalat digunakan sebagai garam rangkap seperti $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (dapat mengkristal dengan baik). Proses diulang beberapa kali untuk mendapatkan hasil yang bagus. Pelarut non-air seperti dietil eter digunakan untuk memisahkan $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ dan $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$.
5. Mineral utama yang mengandung unsur lantanida adalah (1) *Monazite* merupakan mineral terpenting dan tersebar paling luas. Mineral ini mengandung paling banyak La fosfat dan trivalen fosfat unsur-unsur lantanida ringan (Ce, Pr dan Nd). Selain mengandung sejumlah Y dan unsur lantanida berat dan thorium fosfat (2) *Bastnaesite* merupakan campuran fluorokarbonat $\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}$ dimana M = La atau lantanida lain, ditemukan di USA dan Madagaskar (3) *xenotime*.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & hall Inc.

VI.2. SUB POKOK BAHASAN UNSUR-UNSUR AKTINIDA

2.1. PENDAHULUAN

2.1.1. Deskripsi Singkat

Sub pokok bahasan ini membahas tentang keberadaan, kelimpahan, cara preparasi/isolasi unsur-unsur aktinida dan transaktinida.

2.1.2. Relevansi

Materi sub pokok bahasan ini menjadi dasar pada materi lain seperti pemisahan, kimia mineral, kimia anorganik 1.

2.1.3. Kompetensi

1. Standar Kompetensi

Dapat menjelaskan sifat-sifat, keberadaan, kelimpahan dan cara preparasi unsur-unsur golongan aktinida.

2. Kompetensi Dasar

- a. Menyebutkan sifat-sifat unsur-unsur aktinida.
- b. Menyebutkan keadaan oksidasi unsur-unsur aktinida.
- c. Menguraikan proses isolasi/ekstraksi unsur dari senyawaan.
- d. Menuliskan reaksi pembentukan senyawa biner/ternernya.
- e. Memberikan contoh senyawa kompleks

2.2. PENYAJIAN

2.2.1. Uraian

A. Keberadaan unsur aktinida

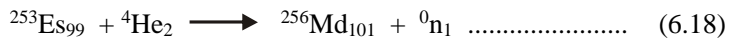
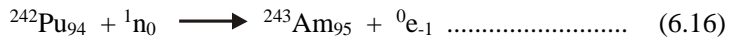
Semua unsur golongan ini bersifat radioaktif. Keberadaan unsur uranium dan thorium dibumi lebih berkaitan dengan waktu paruh ^{235}U , ^{238}U dan ^{232}Th yang panjang yang memungkinkan tetap ada sejak awal. Waktu paruh unsur-unsur sesudah uranium yang paling stabil sekalipun ternyata sangat pendek, sehingga berapapun yang terbentuk pada awalnya akan sangat cepat hilangnya.

Pada tahun 1940 dibuat unsur-unsur baru yang pertama yaitu neptunium dan plutonium, selanjutnya unsur-unsur tersebut dibuat dengan cara menembaki uranium dengan partikel dari siklotron.

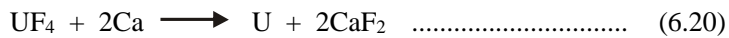
B. Preparasi dan isolasi unsur-unsur aktinida

Semua isotop aktinida adalah radioaktif. Tetapi terdapat tiga unsur yang terjadi di alam yaitu thorium (± 8 ppm), uranium (2 ppm) dan protactinium (kurang melimpah). Unsur runutan lainnya ditemukan dengan unsur ini, terutama terbentuk oleh peluruhan radioaktif Th dan U.

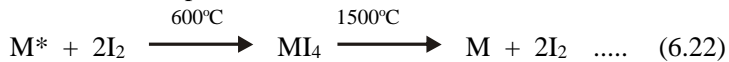
Sintesis laboratorium nuklir adalah penting untuk memperoleh sampel aktinida dalam jumlah cukup untuk studi kimia kecuali thorium dan uranium. Biasanya dilakukan melalui penembakan substrat dengan neutron, inti deuterium atau partikel alfa. Contoh:



Untuk unsur-unsur bebas biasanya dibuat dengan reduksi kimia dari oksida atau fluorida. Contoh:



Satu metode yang penting untuk pemurnian logam-logam ini adalah proses *van-Arkel-DeBoer*. Pada proses tersebut garam iodida terbentuk pada temperatur relatif rendah, bersifat volatile dan kemudian terdekomposisi secara termal.



M* adalah logam tidak murni, misalnya melalui proses tersebut kemurnian logam promethium meningkat menjadi 93 – 99,7 %.

C. Sifat-sifat umum

Unsur-unsur aktinida mempunyai pengisian elektron pada orbital f. Unsur-unsur aktinida yang mirip dengan La hanya mempunyai keadaan oksidasi +3. Thorium, proaktinium, dan sampai batas tertentu, uranium adalah homolog dengan golongan vertikalnya seperti Hf, Ta dan W. Mulai unsur amerisium terdapat perubahan perilaku mirip lantanida, dengan tingkat oksidasi + 3 untuk semua unsur.

Golongan group 5f mempunyai perluasan ruang yang relatif lebih besar terhadap orbital 6s dan 6p dibanding golongan 4f terhadap 5s dan 5p. jadi orbital 5f dapat ikut serta dalam pembentukan ikatan yang jauh lebih luas. Kemampuan membentuk ikatan kovalen oleh unsur-unsur aktinida ditunjukkan dengan adanya senyawaan organologam yang mirip dengan yang dibentuk oleh unsur-unsur transisi (blok d). Contoh uranium di- n^8 -siklooktatetraenil n^8 - C_8H_5)₂U dan uranium benzil tri- n^5 -siklopentadienil (n^5 - C_5H_5)₃UCH₂C₆H₅.

Jari-jari ionik

Jari-jar iionik ion aktinida dapat dilihat pada tabel 6.6. Seperti halnya dalam lantanida ada pengerutan/kontraksi lantanida, pada golongan inipun terdapat suatu pengerutan/ kontraksi aktinida.

Tabel 6.6 Beberapa sifat aktinida

Unsur	Tl (°C)	Td (°C)	Densitas (g/cm ³)	Jari-jari (Å°)	
				M ³⁺	M ⁴⁺
Ac	817	2470	-	1,12	-
Th	1750	4850	11,8	(1,08)	0,94
Pa	1552	4227	15,4	1,04	0,90
U	1130	3930	19,1	1,025	0,89
Np	640	5235	20,5	1,01	0,87
Pu	640	(3230)	19,9	1,00	0,86
Am	1170	2600	13,7	0,975	0,85
Cm	1340	-	13,5	0,97	0,85
Bk	986	-	14,8	0,96	0,83
Cf	(900)	-	-	0,95	0,82
Es	(860)	-	-	-	-

Keadaan Oksidasi

Pada golongan ini terdapat ranah keadaan oksidasi yang lebih besar dibanding lantanida, ini berarti bahwa pada tingkat 5f, 6d dan 7s mempunyai energi yang berimbang. Keadaan oksidasi unsur-unsur golongan aktinida dapat dilihat pada tabel 6.7.

Tabel 6.7 Keadaan oksidasi unsur-unsur aktinida

No. Atom	Unsur	Keadaan oksidasi
89	Aktinium (Ac)	III
90	Thorium (Th)	III IV
91	Protaktinium (Pa)	III IV V
92	Uranium (U)	III IV V VI
93	Neptunium (Np)	III IV V VI VII
94	Plutonium (Pu)	III IV V VI VII
95	Americium (Am)	II III IV V VI
96	Curium (Cm)	III IV
97	Berkelium (Bk)	III IV
98	Californium (Cf)	II III
99	Einsteinium (Es)	II III
100	Fermium (Fm)	II III
101	Mendelevium (Md)	II III
102	Nobelium (No)	II III
103	Lawrencium (Lr)	III

D. KIMIAWI UMUM AKTINIDA

Kimiawi unsur-unsur aktinida sangat rumit terutama dalam larutan karena berkaitan dengan energi nuklir. Untuk studi kimiawi sering digunakan plutonium. Yang paling istimewa dari unsur-unsur aktinida adalah bahwa semuanya merupakan logam elektropositif dengan sifat-sifat:

1. Aktinium hanya mempunyai tingkat oksidasi +3 dan secara keseluruhan mirip lantanida.
2. Thorium dan proaktinium mempunyai kemiripan yang terbatas dengan unsur-unsur lain.
3. Uranium, neptunium, plutonium, dan amerisium berbeda dalam hal kestabilan relatif dari keadaan oksidasi (+3 s/d +6).
4. Curium mempunyai sifat mirip dengan lantanida dan berkaitan dengan gadolinium bahwa kulit 5f dari unsur Cm adalah setengah penuh. Hal ini berbeda dengan Gd yang mempunyai keadaan oksidasi +4.
5. Unsur-unsur Cm dan Lr mirip dengan lantanida. Lawrencium mirip Lu mempunyai kulit f yang terisi. Unsur-unsur dari nomor

- atom 104 dan di atasnya harus analog terhadap Hf, Ta dan W. Misalnya unsur bernomor atom 112 harus mirip dengan Hg
6. Kompleks unsur-unsur aktinida seperti pada lantanida yaitu mempunyai bilangan koordinasi yang tinggi sampai 12 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.
 7. Kation-kation U, Np, Pu dan Am mempunyai kimiawi larutan yang rumit

D.1. Logam-logamnya

Logam-logam aktinida dibuat dengan mereduksi anhidrat fluorida, klorida atau mereduksi oksida dengan Li, Mg atau Ca pada temperatur $1100^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$. Logam-logam tersebut berwarna putih keperakan dan reaktif, bernoda di udara menjadi piroforik jika dipisahkan hati-hati. Logam ini bersifat larut dalam asam-asam biasa seperti HNO_3 atau HCl .

Untuk uranium biasanya terdapat lapisan tipis hitam yang teroksidasi. Jika diperkaya dalam ^{235}U maka logamnya dapat menyebabkan ledakan nuklir. Logam-logam Pu, uranium, Np dan Pu merupakan logam-logam paling rapat. Amerisium dan Cm merupakan logam lebih ringan dengan titik leleh yang lebih tinggi dari U, Np dan Pu.

D.2. Tingkat Oksidasi

Keadaan oksidasi untuk unsur-unsur aktinida bervariasi, paling rendah adalah +3. Adapun uraian untuk masing-masing adalah sebagai berikut:

Keadaan oksidasi +3

Keadaan +3 merupakan salah satu yang biasa bagi semua unsur aktinida kecuali Th dan Pa. Ion +3 yang paling mudah teroksidasi adalah U^{3+} , dimana proses oksidasi di udara lebih cepat dibanding di air. Kimiawinya mirip dengan lantanida. Ukuran ion kedua deret adalah berimbang/perbedaannya kecil, oleh karena itu terdapat kemiripan dalam pembentukan ion kompleks. Untuk memisahkan unsur-unsur ini dari golongannya diperlukan metode penukar ion.

Keadaan oksidasi +4

Keadaan ini merupakan keadaan utama untuk Th. Untuk kation +4 unsur-unsur Pa, U, Np, Pu dan Bk diketahui terdapat dalam larutan, tetapi bagi Am dan Cm dalam larutan hanya terdapat kompleks fluoroanion. Kation +4 dalam larutan asam dapat diendapkan dengan iodat, oksalat, fosfat dan fluorida. Dioksida MO_2 dari Th sampai Bk mempunyai struktur fluorit. Tetrafluorida MF_4 untuk aktinida dan lantanida adalah isostruktur.

Keadaan +5

Unsur Pa lebih menyukai keadaan +5 dibanding lainnya, dimana ini mirip dengan Ta. Untuk U sampai Am hanya sedikit senyawaan padat yang telah diketahui. Ion diokso MO_2^+ bagi unsur-unsur ini adalah penting (lihat ion-ion diokso).

Keadaan +6

Senyawaan sederhana untuk bilangan oksidasi ini adalah heksafluorida MF_6 . Unsur-unsur yang membentuk senyawaan ini adalah U, Np dan Pu. Kimiawi unsur ini adalah ion diokso MO_2^{2+} (lihat ion-ion diokso).

Keadaan +2 dan +7

Keadaan +2 hanya terbatas untuk Am yang analog dengan Eu 5f dimana ion +2 terdapat dalam kisi CaF_2 , sedangkan untuk unsur Cf, Es, Fm, Md dan No memiliki ion-ion +2 dalam larutan (mirip dengan Ba^{2+}). Ion Md^{2+} lebih sulit teroksidasi dibanding Eu^{2+} (tinjau E° nya).

Tingkat oksidasi +7 hanya dikenal dalam anion okso Np dan Pu saat larutan alkali dioksidasi oleh O_3 atau PuO_2 dan Li_2O dipanaskan dalam oksigen. Contoh anion okso adalah $\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$, PuO_6^{5-} .

D.3. Ion-ion diokso MO_2^+ , MO_2^{2+}

Kestabilan ion MO_2^+ ditentukan oleh kemudahan melakukan disproporsionasi. Sebagai contoh adalah:



Urutan kestabilan adalah $\text{Np} \cdot \text{Am} > \text{Pu} > \text{U}$, tetapi ada faktor lain yang mempengaruhi yaitu ketergantungan terhadap konsentrasi asam.

Keberadaan ion UO_2^+ dalam larutan hanya sementara, tetapi paling stabil dalam range pH 2-4.

Ion-ion MO_2^{2+} sangat stabil. Urutan kestabilan adalah $\text{U} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{Am}$. AmO_2^{2+} paling mudah mengalami reduksi. Ion diokso yang linier dapat bertahan dalam berbagai perubahan kimia. Ion-ion ini juga tampak sebagai satuan struktur dalam oksida kristal yang lebih tinggi. Ion ini biasanya terkoordinasi dengan molekul pelarut atau anion dengan beberapa ligan di dalam atau di dekat bidang ekuator gugus O-M-O linier. Jumlah ligan dapat 4 (paling sering), 5 atau 6. Posisi ligan-ligan ekuatorial seringkali tidak benar-benar koplanar.

E. UNSUR-UNSUR AKTINIUM

1). Aktinium

Unsur aktinium terdapat sebagai unsur runtuhan dalam mineral U, tetapi dapat juga dibuat dengan reaksi neutron. Kimiawinya mirip dengan lantanida yaitu sulit dipelajari karena radiasinya sangat kuat.

2). Thorium

Thorium tersebar luas, mineral utamanya adalah pasir monazite yaitu suatu kompleks fosfat yang juga mengandung lantanida. Pasir ini dilebur dengan natrium hidroksida, kemudian hidroksida yang tidak larut dilarutkan dengan asam hidroklorat. Pada pH 5 –8 thorium dan uranium serta 3% lantanida akan terendapkan sebagai hidroksida. Untuk mendapatkan thorium dilakukan ekstraksi dari larutan asam hidroklorat (konsentrasi > 6M) dengan menggunakan tributilfosfat dalam kerosen.

Senyawaan thorium yang paling umum adalah nitrat $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ yang dapat larut dalam air dan alkohol, keton, ester. Dalam larutan akua pada pH > 3, ion Th^+ terhidrolisis dan membentuk garam kompleks $\text{K}_4[\text{ThO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{M}^{\text{II}}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$. Pada pemanasan nitratnya memberikan dioksida pembias putih ThO_2 . Jika direaksikan dengan CCl_4 pada temperatur 600°C menghasilkan kristal putih ThCl_4 yang bertindak sebagai asam Lewis.

3). Proaktinium

Unsur ini dapat diisolasi dari residu setelah ekstraksi uranium dari pitchblende, tetapi sulit ditangani kecuali dalam larutan fluorida dimana ia dapat membentuk kompleks. Dalam kebanyakan larutan asam lainnya ia terhidrolisis menghasilkan spesies polimer dan koloid yang teradsorpsi dan mengendap. Senyawaan Pa^{V} yang diketahui umumnya mirip dengan senyawaan Ta. Contoh, $\text{Pa}_2\text{Cl}_{10}$, Pa_2O_5 , PaF_6^- , PaF_7^{2-} dan PaF_8^{3-} .

4). Uranium

Uranium hanya digunakan untuk pewarnaan gelas dan keramik. Pengolahan bijihnya dilakukan untuk mendapatkan kembali unsur radium untuk keperluan terapi kanker. Kegunaan utama isotop ^{235}U adalah sebagai bahan bakar nuklir. Isolasi isotop ini memanfaatkan difusi gas UF_6 , tetapi tampaknya lebih ekonomis bila menggunakan cara sentrifugasi.

Keberadaan uranium lebih tersebar luas dan lebih melimpah dibanding Ag, Hg, Cd atau Bi. Salah satu bijihnya adalah uranit (salah satu bentuk/jenisnya adalah pitchblende) suatu oksida UO_2 . Unsur uranium diperoleh kembali dari larutan dengan cara:

1. Ekstraksi uranil nitrat ke dalam dietil eter atau isobutimetiketon dengan menambahkan garam (dapat NH_4^+ , Ca^{2+} atau Al^{3+} nitrat) sebagai salting out untuk menaikkan angka banding ekstraksi. Tetapi untuk ekstraksi dengan menggunakan tributilfosfat dalam kerosen tidak diperlukan salting out.
2. Pencucian dengan asam nitrat encer untuk menghilangkan pelarut organik
3. Pengendapan dengan ammonia diperoleh U_3O_8 atau UO_3 .

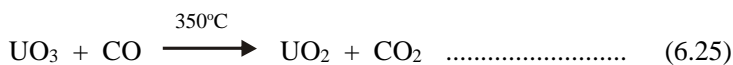
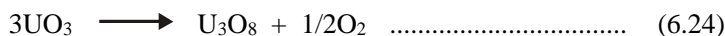
a) Oksida

Oksida-oksida uranium yang utama adalah UO_3 (kuning jingga), U_3O_8 (hitam) dan UO_2 (coklat).

Pembuatan

Senyawaan UO_3 dibuat dengan pemanasan hidrat oksida terutama adalah $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yang diperoleh dari penambahan NH_4OH pada larutan UO_2^{2+} . Oksida-oksida lainnya diperoleh dengan reaksi:

700°C



Semua oksida larut dalam asam nitrat menghasilkan uranil nitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

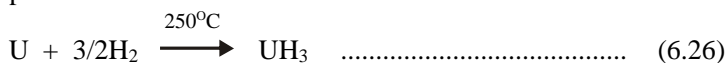
b) Halida

Heksafluorida (UF_6) diperoleh sebagai kristal tak berwarna yang volatile (mp. 64°C) dengan fluorinasi UF_3 atau UF_4 pada temperatur 400°C . Bahan ini merupakan zat pengoksidasi dan pengfluorinasi yang sangat kuat dan terhidrolisis keras dalam air.

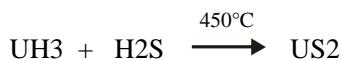
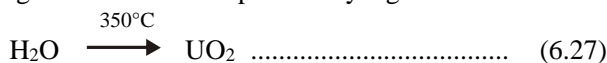
Tetraklorida (UCl_4) berwarna hijau diperoleh dari refluks UO_3 dengan heksakloropropena. Sifatnya dapat larut dalam pelarut organik polar dan dalam air. Reaksi Cl_2 dengan UCl_4 menghasilkan U_2Cl_{10} jika tidak dikontrol menghasilkan UCl_6 yang agak tidak stabil.

c) Hidrida

Uranium bereaksi dengan hydrogen menghasilkan bubuk hitam piroforik.



Hidrida ini lebih cocok untuk pembuatan senyawa uranium daripada logam massif. Beberapa reaksi yang khas adalah:



d) Garam Uranil

Garam uranium yang paling umum adalah uranil nitrat berwarna kuning dengan 2, 3 atau 6 molekul air. Banyaknya air kristal yang terikat tergantung pada penggunaan asam untuk mengkristalkannya (asam nitrat berasap, pekat atau encer). Uranil nitrat dapat diekstraksi dari larutan akua ke dalam pelarut organik. Pada penambahan natrium asetat berlebih pada larutan UO_2^{2+} dalam asam asetat encer garam yang tidak larut $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_2\text{Me})_3]$ diendapkan. Ion uranil direduksi menjadi U^{3+} yang berwarna coklat kemerahan dengan Na/Hg atau Zn , U^{3+} dioksidasi oleh udara menjadi U^{4+} yang berwarna hijau.

5). Neptunium, Plutonium dan Amerisium

Isolasi plutonium dari unsur-unsur bahan bakar uranium dapat dilakukan secara ekstraksi yang melibatkan beberapa prosedur yaitu:

- a. penghilangan produk fisik yang sangat radioaktif
- b. perolehan kembali uranium
- c. pengawasan operasi kimia dilakukan jarak jauh karena bahaya radiasi.

Bahaya lain yang perlu diwaspai adalah toksisitas Pu yang tinggi (hanya 10^{-6} g telah menyebabkan kematian) selain itu sebuah partikel $^{239}\text{PuO}_2$ dengan diameter $1\mu\text{m}$ saja sudah memberikan dosis radiasi yang tinggi dan sangat karsinogenik.

Isolasi unsur Np, Pu dan Am dari uranium didasarkan pada kimiawinya yaitu:

- a. Kestabilan tingkat oksidasi
 Kestabilan ion-ion utama adalah $\text{UO}_2^{2+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{AmO}_2^{2+}$
 dan $\text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{3+} \gg \text{Np}^{3+}, \text{U}^{4+}$

Dengan melihat urutan kestabilan tersebut kita dapat memilih zat pengoksidasi atau pereduksi yang sesuai guna memperoleh larutan yang mengandung unsur-unsur pada tingkat oksidasi yang berlainan, selanjutnya dipisahkan secara pengendapan atau ekstraksi.

Contoh:

Pu dapat dioksidasi menjadi PuO_2^{2+} , sedangkan Am tetap tinggal sebagai Am^{3+} . PuO_2^{2+} selanjutnya dapat diekstraksi atau Am^{3+} diendapkan sebagai AmF_3 .

Ekstraksi ^{237}Np menggunakan prinsip-prinsip yang sama tentang pengaturan tingkat oksidasi dan ekstraksi pelarut. Pu direduksi oleh ferrosulfamat dan hidrazin untuk membuat Pu^{III} tidak terekstraksi, Np^{IV} tetap tinggal dalam pelarut.

- b. Kemampuan ekstraksi dalam pelarut organik
Ion-ion seperti MO_2^{2+} diekstraksi dari larutan nitrat ke dalam eter. Ion-ion M^{4+} diekstraksi dari larutan asam nitrat 6M ke dalam tributilfosfat dalam kerosen, M^{3+} diekstraksi dari larutan asam nitrat 10-16M ke dalam tributilfosfat.
- c. Reaksi pembuatan
 M^{3+} dan M^{4+} menghasilkan fluorida atau fosfat yang tidak larut. Untuk tingkat oksidasi lebih tinggi tidak memberikan endapan atau pengendapan dapat dicegah dengan cara pembentukan kompleks dengan sulfat atau ion lainnya.
- d. Cara penukar ion
Cara ini digunakan terutama jika bahan hanya sedikit misalnya pemisahan Am dari unsur-unsur lainnya.

Kimiawi U, Np, Pu dan Am sangat mirip dengan senyawaan padat (isomorf). Perbedaannya adalah kestabilan tingkat oksidasinya dalam larutan. Untuk Np tingkat oksidasi terpisah dengan baik, tetapi UO_2^+ dan NpO_2^+ cukup stabil. Kimiawi plutonium rumit karena potensialnya tidak terpisah dengan baik dan dalam asam klorat 1M keempat tingkat oksidasinya terdapat secara bersamaan. Untuk Am, keadaan normal tingkat oksidasinya +3, untuk mencapai tingkat oksidasi yang lebih tinggi diperlukan zat pengoksidasi yang kuat.

Semua kation cenderung terhidrolisis dalam air. Kemudahan terhidrolisis adalah $\text{Am} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$ dan $\text{M}^{4+} > \text{MO}_2^{2+}$ $\text{M}^{3+} > \text{MO}_2^+$. Kecenderungan membentuk kompleks mengikuti urutan $\text{Am} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$.

F. Unsur-unsur yang mengikuti Amerisium

Isotop ^{243}Cm awalnya diisolasi dari produk-produk penembakan α - ^{239}Pu , sedangkan isoto lainnya pertama kali dicirikan dalam

prospek lain dari ledakan bom hydrogen atau dalam penembakan siklotron.

Untuk memisahkan unsur-unsur setelah amerisium (disebut trans-amerisium) dan sejumlah runutan Np, Pu dan Am dibutuhkan metode penukar ion. Dengan membandingkan terhadap elusi ion-ion lantanida, dimana La dielusi pertama dan Lu dielusi terakhir. Dengan data-data ekstrapolasi bagi Np^{3+} dan Pu^{3+} urutan elusi ion-ion dapat diprediksikan secara akurat.

Aktinida merupakan golongan yang mungkin dipisahkan dari lantanida dengan menggunakan HCl pekat atau LiCl 10 M. Ini karena ion-ion aktinida lebih mudah membentuk kompleks anion kloro daripada lantanida. Sehingga aktinida dapat **dipisahkan dari resin penukar kation** atau sebaliknya dapat **diadsorpsi oleh resin penukar anion**.

Ion-ion aktinida biasanya dipisahkan dari satu sama lain melalui elusi dengan sitrat atau pengelusi sejenis. Perbedaan nyata antara Gd dan Tb dan antara Cm dan Bk adalah perubahan kecil jari-jari ionik yang terjadi akibat pengisian setengah kulit-4f dan 5f.

Setelah pemisahan dengan penukaran ion, aktinida dapat diendapkan dengan F^- dan oksalat sedangkan jumlah runutan dapat dikumpulkan dengan menggunakan pembawa La^{3+} .

2.2.2. Latihan-latihan

1. Mengapa unsur-unsur aktinida merupakan unsur-unsur elektropositif?
2. Unsur Cm dan Lr mempunyai kemiripan dengan lantanida, mengapa?

2.3. Penutup

2.3.1. Test Formatif

1. Bagaimana cara mendapatkan logam-logam aktinida?
2. Berikan gambaran tentang kestabilan ion diokso dari golongan aktinida!
3. Tuliskan beberapa jenis senyawaan yang dapat dibentuk oleh unsur uranium!
4. Bagaimana mengisolasi Np, Pu dan Am yang ada bersama-sama dengan uranium?

5. Jika dalam sampel terdapat campuran dari golongan lantanida dan aktinida, apakah keduanya dapat dipisahkan?

2.3.2. Umpan Balik

Cocokkan jawaban anda dengan kunci jawaban test formatif yang ada pada bahasan berikut ini, masing-masing nomor mempunyai bobot 20 point. Hitung jawaban yang benar, kemudian gunakan rumus ini untuk mengetahui tingkat penguasaan anda terhadap materi dalam sub pokok bahasan ini.

Rumus :

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\sum \text{jawaban benar}}{\text{total jawaban}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan yang anda capai adalah :

- 90% -100% : baik sekali
- 80% -89% : baik
- 70% -79% : cukup
- 60% -69% : kurang
- 0% -59% : gagal

2.3.3. Tindak lanjut

Jika penguasaan anda lebih dari 80%, maka anda dapat melanjutkan ke materi/sub pokok bahasan selanjutnya, tetapi jika tingkat penguasaan anda 70% -80%, maka anda harus mengulangi kegiatan belajar sub pokok bahasan ini terutama pada bagian yang anda belum kuasai. Bagi yang tingkat penguasaan kurang dari 70% anda harus bekerja keras untuk memahami materi ini dan jika kurang dari 60% anda harus mengulang keseluruhan materi. Dosen pengampu siap membantu anda!

2.3.4. Rangkuman

- ✓ Semua unsur golongan aktinida bersifat radioaktif, tetapi terdapat tiga unsur yang terjadi di alam yaitu thorium (± 8 ppm), uranium (2 ppm) dan protactinium (kurang melimpah).
- ✓ Satu metode yang penting untuk pemurnian logam-logam aktinida adalah proses *van-Arkel-DeBoer*.

- ✓ Pada golongan aktinida terdapat ranah keadaan oksidasi yang lebih besar dibanding lantanida. Keadaan oksidasi untuk unsur-unsur aktinida bervariasi, paling rendah adalah +3. Jari-jarinya juga mengalami pengkerutan/kontraksi aktinida.
- ✓ Keberadaan uranium lebih tersebar luas dan lebih melimpah dibanding Ag, Hg, Cd atau Bi.

2.3.5. Kunci Jawaban

1. Untuk mendapatkan logam-logam aktinida dapat dengan mereduksi ahidrat fluorida, klorida atau oksidanya dengan Li, Mg atau Ca pada temperatur 1100-1400°C.
2. Ion-ion diokso dari golongan aktinida sangat stabil, adapun urutannya adalah $U > Pu > Np > Am$. Jadi ion diokso dari Am paling mudah mengalami reduksi.
3. Senyawa-senyawa yang dapat diperoleh dari uranium adalah:
 - a. Oksida: UO_3 (kuning jingga), U_3O_8 (hitam) dan UO_2 (coklat)
 - b. Halida: UF_6 (tak berwarna), UCl_4 (hijau)
 - c. Hidrida: UH_3
 - d. Garam uranil: uranil nitrat (dengan 2,3 atau 6 molekul air)
4. Isolasi unsur Np, Pu dan Am dari uranium dapat dilakukan dengan mempertimbangkan kestabilan tingkat oksidasi. Jika kestabilan ion-ion utama adalah $UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+} > AmO_2^{2+}$ dan $Am^{3+} > Pu^{3+} \gg Np^{3+}, U^{4+}$

Dengan melihat urutan kestabilan tersebut kita dapat memilih zat pengoksidasi atau pereduksi yang sesuai guna memperoleh larutan yang mengandung unsur-unsur pada tingkat oksidasi yang berlainan, selanjutnya dipisahkan secara pengendapan atau ekstraksi.

Contoh:

Pu dapat dioksidasi menjadi PuO_2^{2+} , sedangkan Am tetap tinggal sebagai Am^{3+} . PuO_2^{2+} selanjutnya dapat diekstraksi atau Am^{3+} diendapkan sebagai AmF_3 . Ekstraksi ^{237}Np menggunakan prinsip-prinsip yang sama tentang pengaturan tingkat oksidasi dan ekstraksi pelarut. Pu direduksi oleh ferrosulfamat dan hidrazin untuk membuat Pu^{III} tidak terekstraksi, Np^{IV} tetap tinggal dalam pelarut.

5. Pada dasarnya kedua golongan tersebut dapat dipisahkan. Pemisahan dengan menambahkan HCl pekat atau LiCl 10 M maka ion-ion aktinida akan lebih mudah membentuk kompleks anion kloro dari pada ion lantanida. Selanjutnya dipisahkan dengan resin penukar anion/kation kemudian diendapkan dengan F⁻ dan oksalat.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowser, J.R., 1990, "Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Cotton, F.A & Wilkinson G., 1987, "Basic Inorganic Chemistry", John Willey & Sons, New York.
- Lee, J.D., 1991, "Concise Inorganic Chemistry", 4th Edition, Chapman & hall Inc.