BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pengertian Senyawa Kompleks

Menurut teori asam basa Lewis, asam adalah suatu spesies yang menerima pasangan elektron, sedangkan basa adalah spesies yang menyumbangkan pasangan elektron bebas. Atom pusat dalam suatu kompleks dapat dianggap sebagai asam, sedangkan bagian yang terikat pada atom pusat dianggap basa.

Beberapa ligan dijumpai ada yang memiliki dua pasang elektron bebas atau lebih sehingga dapat terikat pada atom pusat melalui dua atom atau lebih dinamakan multidentat. Beberapa ligan multidentat mampu bertindak sebagai ligan khelat. Senyawa kompleks adalah senyawa yang tersusun oleh atom pusat dan ligan dengan menggunakan secara bersama pasangan elektron yang disumbangkan oleh ligannya. Senyawa kompleks yang memiliki ligan khelat dikenal sebagai senyawa kompleks khelat atau kompleks sepit [4].

2.2. Kadmium (Cd)

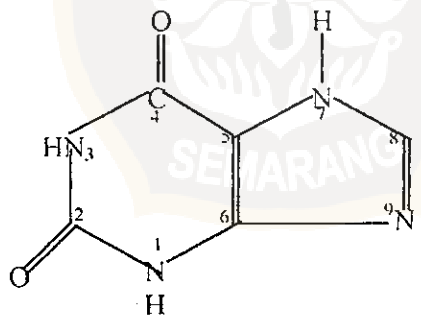
Limpahan unsur kadmium yang besarnya 0,15 % menempati peringkat 57 dari keseluruhan limpahan logam yang ada di bumi. Kadmium mempunyai berat atom 112,41 dan berada pada golongan IIB dalam sistem periodik. Pertamakali diidentifikasi oleh M. Stromeyer pada tahun 1817. Kadmium merupakan logam berwarna putih keperakan yang bersifat lunak dengan titik lebur 321 ^{O}C, titik didih 766 ^{O}C dan berat jenis 8,65 g. cm^{-3}[1,2].

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Kadmium secara luas digunakan dalam pelapisan logam untuk meningkatkan ketahanan korosi, dan menurunkan titik lebur campuran logam. Selain itu digunakan dalam baterei Ni-Cd, semi konduktor(kadmium arsenida). Kadmium dengan susunan elektron lengkap atau penuh pada orbital 4d mempunyai tingkat energi rendah sehingga bisa digolongkan sebagai asam lunak[5].

2.3. Ligan Xantin

Xantin adalah termasuk golongan senyawa purin, nama lengkapnya adalah 2,6-dihidroksipurin dengan unsur penyusun C, H, N, dan O. Rumus molekul xantin adalah $C_5H_4O_2N_4$. Xantin terdapat dalam tubuh hewan, ragi, kentang, kopi, dan teh. Berat molekul xantin adalah 152,12 dengan komposisi C, H, O, dan N berturut-turut 39,48; 2,65; 39,84; dan 21,04%.



Gambar II.1. Struktur Xantin

Adanya pasangan elektron bebas menjadi salah satu sifat dari suatu ligan sebagai pendonor elektron. Kemudahan untuk donor elektron dari suatu ligan turunan xantin sangat ditentukan oleh tingkat kepadatan elektron yang

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

terakumulasi pada N_1, N_3, N_7, dan N_9. Semakin besar kerapatan elektronnya, semakin mudah untuk bertindak sebagai donor elektron (ligan), begitu pula sebaliknya[4,6].

2.4. Stabilitas Ion Kompleks

Stabilitas ion kompleks sangat dipengaruhi oleh ion pusat dan ligan penyusunnya.

2.4.1. Pengaruh Ion Pusat

a. Besar dan Muatan Ion Pusat

Ion kompleks tersusun dari ion-ion yang berlawanan muatan atau ion-ion yang memiliki dipol. Dapat diramalkan bahwa kompleks-kompleks stabil tersusun dari ion-ion dengan jari-jari kecil dan muatan besar. Makin kecil ion logam, makin besar medan listriknya dan makin stabil kompleks yang terbentuk. Kombinasi dari kedua hal diatas dapat dinyatakan dalam perbandingan muatan dari jari-jari, makin besar perbandingan muatan dan jari-jari, kompleks makin stabil [7].

b. Faktor Distribusi Muatan

Berdasarkan keelektronegatifan logam-logam dibagi menjadi 2 kelas yaitu logam kelas a dan b. Logam kelas a adalah logam-logam elektropositif, seperti logam alkali, alkali tanah, logam transisi pertama, logam seri lantanium dan seri aktinium. Logam-logam kelas a membentuk kompleks yang stabil dengan ligan yang atom donornya N, O atau F seperti NH_3 dan

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

H_2O. Logam kelas b adalah logam yang lebih elektronegatif yaitu logam-logam Pt, Au, Hg, dan Pb serta logam–logam transisi ringan dengan bilangan oksidasi rendah termasuk Cd. Logam-logam kelas b membentuk kompleks yang stabil dengan ligan yang atom donornya lebih berat dari N, O, dan F, seperti P, S, dan I.

2.4.2. Pengaruh Ligan

a. Besar dan Muatan Ion

Untuk ligan-ligan yang bermuatan, makin besar muatan dan makin kecil jari-jarinya, makin stabil kompleks yang dibentuk. Kompleks F^- dengan Cd^{2+} lebih stabil dari I^- dengan Cd^{2+}:

Meskipun F^- dan I^- mengikat atom yang sama yaitu Cd^{2+}, tetapi jari-jari F^- lebih kecil dari I^- sehingga kemampuan F^- mengikat Cd^{2+} lebih kuat daripada I^-. Dengan demikian CdF^+ lebih stabil dari CdI^+.

b. Sifat Basa

Kestabilan ion kompleks naik dengan naiknya kekuatan basa Lewis dan kemampuan ikatan π ligan.

c. Faktor Pembentukan Khelat

Jika atom donor tidak berubah, maka pembentukan cincin khelat meningkatkan kestabilan kompleks, makin banyak cincin khelat dalam kompleks makin stabil kompleks yang terbentuk. Kompleks yang

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

terbentuk dari ligan bidentat relatif lebih stabil dibanding dengan kompleks yang terbentuk dari ligan monodentat, ligan tridentat relatif lebih stabil dibanding ligan bidentat, begitu seterusnya.

d. Faktor Besarnya Ligan

Bila ligan yang membentuk khelat tidak berikatan rangkap, kompleks yang paling stabil ialah yang terdiri dari lingkaran lima atom. Untuk ligan yang berikatan rangkap, lingkaran enam atom merupakan kompleks yang paling stabil.

e. Faktor Ruang

Karena pengaruh ruang ligan yang banyak cabangnya lebih tidak stabil dari ligan-ligan yang sederhana[7].

f. Pengaruh pH

Perbedaan kondisi keasaman lingkungan (pH) akan memberikan kemampuan deprotonasi yang berbeda dari suatu ligan. Perbedaan deprotonasi akan mempengaruhi kemampuan pengikatan atom pusat oleh ligan tersebut.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

2.5. Analisa dan Karakterisasi

2.5.1. Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

Metode Spektroskopi Serapan Atom berprinsip pada absorbsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung sifat unsurnya. Transisi elektronik suatu atom bersifat spesifik. Logam kadmium menyerap cahaya pada panjang gelombang 228,8 nm. Cahaya pada panjang gelombang ini cukup untuk mengubah tingkat elektronik dari kadmium.

Kadmium termasuk logam yang mudah diuapkan seperti halnya Cu, Pb, dan Zn umumnya ditentukan pada suhu relatif rendah. Temperatur untuk mengatomisasi kadmium adalah sekitar 1800 ^{o}C menggunakan oksidator udara dan gas pembakar asetilena. Untuk unsur-unsur yang tidak mudah diatomisasi seperti Fe diperlukan suhu tinggi dengan menggunakan oksidator udara dengan gas pembakar nitrogen oksida[8].

Ditinjau dari hubungan antara konsentrasi dan absorbansi, maka hukum Lambert-Beer dapat digunakan jika sumbernya adalah monokromatis. Hubungan antara absorbansi A dengan konsentrasi zat pengabsorpsi adalah linear[8].

$$A = a.\ b.\ c$$

Dimana

A = absorbansi

a = konstanta absorbtivitas

b = ketebalan sampel

c = konsentrasi larutan

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

2.5.2. Spektroskopi Infra Merah

Pancaran infra merah pada umumnya mengacu pada bagian spektrum elektromagnetik yang terletak diantara daerah tampak dan daerah mikro. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah maka energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu. Jadi molekul ini berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi yaitu energi yang diserap akan dibuang dalam bentuk panas, bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Dengan spektrometer infra merah dapat diketahui pita serapan dari gugus fungsi dalam molekul[10, 11].

Daerah spektrum infra merah yang banyak terjadi gerakan vibrasi dapat dibagi dalam tiga bagian:

1. Daerah infra merah dekat yang meliputi daerah bilangan gelombang 1250-4000 cm^{-1} (panjang gelombang 1,8-2,5μm).
2. Daerah infra merah dasar meliputi daerah bilangan 4000-667 cm^{-1} (panjang gelombang 2,5-15μm).
3. Daerah infra merah jauh meliputi daerah bilangan gelombang 667-50 cm^{-1}.

Dalam peralatan yang digunakan tersebut daerah infra merah dasar dibagi atas dua bagian yaitu daerah "frekuensi gugus" pada daerah bilangan gelombang 4000-2000 cm^{-1} (2,5-5μm) dan daerah "sidik jari" (finger print) pada daerah bilangan gelombang 2000-650 cm^{-1} (5,0-15,4 μm)[9].

Pada daerah frekuensi gugus umumnya yang terlihat adalah serapan dari satuan gugus ikatan yang terdiri atas dua atom dan pengaruh struktur molekul

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

terhadap gerak vibrasi gugus ikatan hanya berupa pergeseran letak puncak serapan infra merah pada daerah fungsi adalah lebih banyak ditemukan serapan gugus ikatan dari pada serapan vibrasi tekuknya. Vibrasi gugus ikatan dapat juga ditemukan dalam daerah sidik jari[9].

Daerah sidik jari spektra kebanyakan terdiri atas vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul dimana gerakan gesekan vibrasi atom atau ikatan kovalen yang membentuk kerangka molekul sangat peka (saling mempengaruhi)[9].

Daerah tersebut dinamakan daerah sidik jari karena pada daerah ini setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Pada daerah ini dengan perbedaan kecil dalam kerapatan elektron, konstituen atau struktur molekul dan memberikan perbedaan spektra yang mencolok pada distribusi puncak-puncak serapannya. Oleh karena itu bila spektra mempunyai penyesuaian yang tepat (close match) di daerah ini (serta daerah frekuensi gugus) maka hal ini merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa yang memberikan kedua spektra ini adalah identik.

Pada daerah sidik jari karena energi vibrasi ikatan tunggal adalah hampir sama besarnya, maka akan terjadi interaksi kuat antara vibrasi berbagai ikatan tunggal yang saling berdekatan. Spektra serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau hasil dari berbagai interaksi ini dan tergantung pada struktur keseluruhan dari molekul yang bersangkutan.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Bentuk spektra pada daerah sidik jari biasanya rumit, sehingga sukar untuk dilakukan interaksi spektra yang tepat di daerah ini, tetapi justru kerumitannya itu yang menjadikan daerah ini khas untuk identifikasi senyawa[9,10].

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)