

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1. Senyawa Kompleks**

Menurut teori asam basa Lewis, asam adalah suatu ion atau senyawa yang menerima pasangan elektron bebas. Sedangkan basa adalah ion atau senyawa yang dapat menyumbangkan pasangan elektron bebasnya. Atom pusat suatu senyawa kompleks dapat dianggap sebagai asam, sedangkan bagian yang terikat pada pusat dianggap basa (Vogel, 1990).

Suatu senyawa yang dapat terikat pada ion logam yang sama melalui satu atau lebih dari atomnya dinamakan ligan sepit (khelat) atau ligan multidentat. Senyawa kompleks yang mengandung ligan khelat disebut juga sebagai senyawa kompleks khelat atau kompleks sepit. Derajat kestabilan senyawa kompleks khelat dipengaruhi oleh keasaman ion logam pusat, sifat basa dari ligan pengkhelat, dan faktor stereokimia. Selain itu oleh ukuran dan jumlah cincin khelat yang terikat (Vogel, 1990).

#### **2.2. Stabilitas Senyawa Kompleks**

Derajat kestabilan senyawa kompleks dipengaruhi beberapa faktor, di antaranya yaitu keasaman ion pusat dan sifat basa ligan penyusunnya.

### 2.2.1. Pengaruh Ion Pusat

#### a. Ukuran dan Muatan Ion Pusat

Stabilitas ini dipengaruhi oleh besarnya muatan dan jari-jari ion logam. Ion kompleks disusun oleh ion-ion yang mempunyai muatan berlawanan atau ion-ion dengan molekul yang memiliki dipol (Sukardjo, 1992). Oleh karena itu pengaruh dari gaya elektrostatis dalam sistem, ion logam yang mempunyai ukuran yang lebih kecil dan muatan yang lebih besar akan lebih stabil menjadi kompleks logam (Cotton dan Wilkinson, 1988).

#### b. Faktor Distribusi Muatan

Logam kelas a yang elektropositif seperti logam alkali, alkali tanah, atau logam transisi pertama akan membentuk kompleks yang lebih stabil dengan ligan yang memiliki atom donor N, O, serta F. Logam kelas b yang elektronegatif seperti platina, emas, raksa, timbal, logam-logam yang memiliki bilangan oksidasi rendah akan membentuk kompleks yang lebih stabil dengan ligan yang mempunyai atom donor yang lebih berat misalnya P, S, dan I (Sukardjo, 1992).

### 2.2.2. Pengaruh Ligan

#### a. Besar dan Muatan Ion

Untuk ligan-ligan yang bermuatan, makin besar muatan dan makin kecil jari-jarinya, maka makin stabil kompleks yang terbentuk. Misalnya kompleks  $F^-$  dengan  $Fe^{2+}$  lebih stabil daripada kompleks  $I^-$  dengan  $Fe^{2+}$  (Sukardjo, 1992).

**b. Sifat Basa**

Semakin basa suatu ligan maka semakin stabil kompleks yang terbentuk oleh ligan tersebut dengan atom pusat logam-logam elektropositif, seperti logam transisi deret pertama, logam alkali serta logam alkali tanah (Sukardjo, 1992).

**c. Faktor Pembentukan Khelat**

Ligan dengan ukuran yang sama, ligan multidentat dapat membentuk senyawa kompleks yang relatif lebih stabil dibandingkan ligan monodentat (Sukardjo, 1992).

**d. Faktor besarnya Ligan**

Ligan yang dapat membentuk khelat jika tidak memiliki ikatan rangkap, maka kompleks yang paling stabil adalah yang tersusun dari lingkaran lima atom. Namun ligan yang berikatan rangkap, lingkaran enam atom merupakan kompleks yang paling stabil (Sukardjo, 1992).

**e. Faktor Geometri**

Faktor geometri ini dipengaruhi oleh adanya rintangan sterik dari ligan terhadap atom pusat yang sama pada suatu kompleks. Ligan yang lebih sederhana akan membentuk kompleks yang relatif lebih stabil daripada ligan yang mempunyai cabang lebih banyak (Sukardjo, 1992).

**f. Pengaruh pH**

Kemampuan deprotonasi suatu ligan dipengaruhi oleh keasaman lingkungan (pH). Oleh karena itu perbedaan kemampuan deprotonasi akan mempengaruhi kemampuan pengikatan atom pusat oleh ligan tersebut (Yulianti, 2002).

### 2.3. Krom

Krom merupakan salah satu unsur transisi yang dapat membentuk senyawa berwarna dan bersifat paramagnetik. Logam ini bersifat keras, semi logam berwarna, dan tahan korosi (Vogel, 1990).

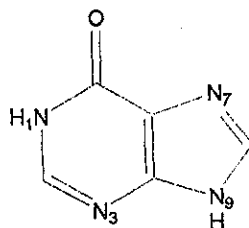
Krom merupakan salah satu dari logam berat dengan 3 bentuk utama yaitu: 2, 3, dan 6 dimana dari ketiga valensi tersebut yang paling toksik adalah krom(VI). Semua senyawa krom(VI) adalah senyawa okso dan umumnya merupakan oksidator kuat. Kontaknya dengan kulit dapat mengakibatkan iritasi pada kulit dan membran mukosa. Krom(III) dalam konsentrasi kecil dapat berguna sebagai mineral runtuhan yang membantu proses produksi hormon insulin (Budiasih dan Buchari, 2000). Senyawa kimia yang terbentuk dari krom(II) misalnya  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  dan  $\text{CrCl}_2$  tidak mempunyai arti penting dalam hal toksisitas (Djarwati, 1985).

Dalam  $\text{CrO}_4^{2-}$  atau  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , krom adalah heksavalen atau pada keadaan bilangan oksidasi 6. Ion-ion kromat berwarna kuning sedangkan dikromat berwarna jingga. Berdasarkan Peraturan Pemerintah (PP) nomor 12 tahun 1995 tentang Pengelolaan Limbah B3, limbah yang mengandung krom digolongkan ke dalam limbah B3 yang harus dikelola dengan baik agar tidak menimbulkan bahaya terhadap lingkungan dan kesehatan manusia.

### 2.4. Ligan Hipoksantin

Rumus molekul hipoksantin adalah  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$  yang terdiri dari C = 44,12 %; H = 2,96 %; N = 41,17 %; dan O = 11,75 %. Ligan ini memiliki berat molekul 136,11 g/mol. Hipoksantin merupakan senyawa turunan purin, bersifat larut di dalam

larutan alkalis dan dalam larutan asam lemah. Gambar 2. 1 memperlihatkan struktur ligan hipoksantin (Budavari, 1989).



Gambar 2. 1. Struktur hipoksantin

Apabila pasangan elektron pada  $N_1$ ,  $N_3$ ,  $N_7$ , dan  $N_9$  terprotonasi, atom-atom nitrogen tersebut dapat berfungsi sebagai donor pasangan elektron. Oleh karena itu senyawa turunan golongan purin mampu bertindak sebagai ligan pendonor elektron. Elektron dari suatu ligan turunan golongan purin sangat ditentukan oleh tingkat kerapatan elektron yang terakumulasi pada  $N_1$ ,  $N_3$ ,  $N_7$ , dan  $N_9$ . Semakin besar kerapatan elektronnya pada  $N_1$ ,  $N_3$ ,  $N_7$ , dan  $N_9$  semakin mudah ligan hipoksantin tersebut bertindak sebagai donor elektron atau ligan. Begitu pula sebaliknya (Suhartana, 1999).

## 2.5. Reaksi Samping

Reaksi samping terjadi karena adanya berbagai senyawa yang biasanya terdapat dalam larutan yang diperiksa yaitu ligan, anion, dan ion-ion logam lain.

### a. Reaksi Samping Ligan

Ligan selalu bertindak sebagai basa, maka akan selalu ada persaingan antara proton dan ion logam untuk mendapatkan pasangan elektron dari ligan tersebut. Dalam larutan yang bersifat asam, kepekatan proton agak tinggi

sehingga pengikatan proton oleh ligan bisa berlangsung cukup besar. Tidak hanya proton yang dapat berinteraksi dengan ligan dalam keadaan setimbang dengan reaksi utama, ion-ion lain pun dapat bersaing untuk mendapatkan ligan (Rivai, 1995).

#### **b. Reaksi Samping Ion Logam**

Reaksi samping ion logam terjadi dalam pembentukan senyawa kompleks yang dapat larut dalam air dengan ion hidroksida (kompleks-hidroksida). Beberapa ion logam yang mempunyai jari-jari kecil dan tingkat oksidasi tinggi, dapat membentuk kompleks-hidroksida meskipun dalam larutan yang bersifat asam. Ligan-ligan lain bisa pula bersaing dalam pembentukan kompleks dengan ion logam sehingga menghalangi ion logam tersebut untuk ikut serta dalam reaksi utama (Rivai, 1995).

Pada larutan yang bersifat asam, kesetimbangan bisa berpindah ke arah pembentukan kompleks proton-ligan. Dalam larutan yang bersifat basa, ligan akan terbebas dari reaksi samping, tetapi ion logam dapat tertarik dari reaksi utama karena terbentuknya kompleks-hidroksida (Rivai, 1995).

### **2.6. Ekstraksi Pelarut**

Ekstraksi pelarut adalah metode pemisahan yang didasarkan pada distribusi zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Koefisien distribusi ( $K_D$ ) dan rasio distribusi ( $D$ ) digunakan untuk menerangkan distribusi zat terlarut (Christian, 1994).

### 2.6.1. Koefisien Distribusi ( $K_D$ )

Koefisien distribusi adalah konstanta kesetimbangan yang menunjukkan distribusi spesies zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling melarutkan. Apabila di dalam suatu larutan berair terdapat zat terlarut (A) kemudian digojok dengan pelarut organik maka pada kesetimbangan didapatkan persamaan.



Pada kondisi yang ideal perbandingan spesies (A) di dalam kedua fasa adalah tidak bergantung kepada jumlah total spesies A sehingga didapatkan harga koefisien distribusi (Christian, 1994).

$$K_D = \frac{A_{org}}{A_{aq}} \quad (2.2)$$

### 2.6.2. Rasio Distribusi (D)

Rasio distribusi didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi dari semua spesies zat terlarut di antara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Untuk sistem yang sederhana, nilai rasio distribusi sama dengan koefisien distribusi. Sedangkan untuk sistem yang rumit memiliki nilai D dan  $K_D$  berbeda (Christian, 1994).

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (2.3)$$

## 2.7. Analisis dan Karakterisasi

### 2.7.1. Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

Pada analisis menggunakan spektrofotometer serapan atom unsur yang dianalisis harus dalam keadaan tingkat energi dasar dan disinari dengan berkas sinar yang berasal dari sumber sinar lampu katoda. Proses ini dilakukan dengan menghisap

larutan cuplikan melalui pipa kapiler dan menyemprotkannya ke dalam nyala api sebagai kabut halus. Parameter yang diukur adalah banyaknya pancaran energi yang diserap atom unsur yang diteliti. Proses penyerapan pancaran energi spesifik yang dipancarkan oleh lampu katoda diserap atom-atom yang berada pada keadaan dasar. Pancaran energi yang diserap atom akan dideteksi oleh detektor kemudian dicatat dalam bentuk serapan. Alat ini mengukur konsentrasi unsur total dan tidak membedakan spesies yang ada (Khopkar, 1990).

Ditinjau dari hubungan antara konsentrasi dan absorbansi, maka hukum Bouger-Lambert-Beer dapat digunakan jika sumbernya adalah monokromatis. Hubungan antara absorbansi  $A$  dengan konsentrasi zat pengabsorpsi adalah linear (Cantle, 1982).

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (2.4)$$

Dimana (Skoog et.al, 1996)

$A$  = absorbansi

$a$  = serapan spesifik

$b$  = tebal media serapan

$C$  = konsentrasi larutan

### 2.7.2. Spektroskopi Inframerah

Dalam suatu molekul, inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi). Bila molekul-molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat sehingga molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi (Fessenden dan Fessenden, 1999).



Spektrum getaran yang dihasilkan berupa pita-pita. Letak pita didalam spektrum IR dinyatakan dengan bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ), sedangkan intensitas pita dinyatakan dengan transmitansi (T). Spektrofotometer IR dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional, dimana tiap gugus fungsional memiliki daerah absorpsi tertentu yang khas (Silverstein et.al, 1991).

Jika suatu molekul diatomik bergerak harmonis, bilangan gelombangnya dapat ditentukan. Bilangan gelombang ini dapat dicari dengan menggunakan Hukum Hooke (Silverstein et.al, 1991).

Persamaan Hooke:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (2.5)$$

dimana :

$\sigma$  = bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )

K = tetapan gaya ikatan ( $\text{g. det}^{-2}$ )

$m_1$  = massa atom 1

$m_2$  = massa atom 2

c = kecepatan cahaya ( $\text{cm. det}^{-1}$ )

Tabel 2. 1. Harga kira-kira absorpsi inframerah (Silverstein et.al, 1991)

Jenis ikatan	Daerah serapan ( $\text{cm}^{-1}$ )
C—C, C—O, C—N	1300-800
C=C, C=O, C=N	1900-1500
C—H, O—H, N—H	3800-2700

Daerah spektra yang terdiri dari vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul disebut daerah sidik jari. Daerah spektra ini disebut sidik jari karena pada daerah ini setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Oleh sebab itu spektra serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau hasil dari berbagai interaksi ini dan tergantung pada struktur keseluruhan dari molekul yang dianalisis (Fessenden dan Fessenden, 1999).

### 2.7.3. Spektroskopi Ultraviolet (UV)

Prinsip spektroskopi ultraviolet adalah transisi elektronik, dimana suatu atom atau orbital atom bisa pindah dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi, kemudian berpindah ke keadaan dasar lagi dengan memancarkan energi UV. Spektroskopi UV terutama digunakan pada senyawa-senyawa yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi (Silverstein et.al, 1991).

Panjang gelombang UV dan tampak jauh lebih pendek dari pada panjang gelombang radiasi inframerah. Spektrum tampak terentang dari sekitar 400 nm (ungu) sampai 750 nm (merah), sedangkan spektrum UV terentang dari 100- 400 nm (Silverstein et.al, 1991).

Radiasi inframerah merupakan radiasi yang berenergi relatif lebih rendah. Absorpsi radiasi inframerah oleh suatu molekul mengakibatkan naiknya vibrasi ikatan-ikatan kovalen. Baik radiasi UV maupun tampak berenergi lebih tinggi daripada radiasi inframerah. Absorpsi cahaya UV maupun tampak mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron dari tingkat energi yang lebih rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Energi yang diserap dibuang dalam bentuk kalor, sebagai cahaya, atau tersalurkan dalam reaksi kimia (Silverstein et.al, 1991).

Panjang gelombang UV atau tampak tergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul yang membutuhkan energi lebih tinggi akan mempunyai panjang gelombang yang lebih pendek daripada molekul yang membutuhkan energi lebih rendah. Senyawa yang menyerap cahaya pada daerah tampak mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap cahaya UV. Oleh karena setiap senyawa mempunyai tipe serapan yang karakteristik (berbeda-beda), maka spektrum UV dapat digunakan untuk mengidentifikasi jenis senyawa (Silverstein et.al, 1991).

