

## 4 Kimia Unsur Non-Logam

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

### 4.1 Hidrogen dan hidrida

#### a Hidrogen

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

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

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

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

Tabel 4.1 Sifat isotop hidrogen dan air.

Sifat	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	T <sub>2</sub> O
Titik leleh*	13.957	18.73	20.62	0.00	3.81	4.48
Titik didih	20.39	23.67	25.04	100.00	101.42	101.51
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> , 25°C)				0.9970	1.1044	1.2138
Temp. $\rho$ maks (°C)				3.98	11.23	13.4

\* hidrogen (K), air (°C).

Ada isomer spin inti molekul diatomik yang spinnya tidak nol. Khususnya dalam kasus molekul hidrogen, perbedaan sifatnya sangat signifikan. Spin **para-hidrogen** bersifat anti-paralel dan jumlahnya adalah 0 serta menghasilkan **keadaan singlet**. Spin **orto-hidrogen** adalah paralel dan jumlahnya 1 menghasilkan **keadaan triplet**. Karena para-hidrogen energinya lebih rendah, para-hidrogen lebih stabil di suhu rendah. Rasio teoritik para-hidrogen adalah 100 % pada 0 K, tetapi menurun ke sekitar 25 % pada suhu kamar, karena rasio orto-hidrogen meningkat pada suhu lebih tinggi. Kromatografi gas and garis rotasi dalam spektrum elektronik H<sub>2</sub> dapat membedakan kedua isomer hidrogen.

#### b Hidrida

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

Beberapa unsur transisi blok *d* dan *f* membentuk hidrida logam yang menunjukkan sifat logam. Logam-logam transisi yang tidak membentuk hidrida biner membentuk **hidrida molekular kompleks** yang dikoordinasikan oleh ligan penstabil, seperti karbonil (CO), fosfin tersier (PR<sub>3</sub>), atau siklopentadienil (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (rujuk bagian 6.1). Contoh-contoh khas hidrida diberikan di bawah ini.

#### **Hidrida salin**

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

**Kalsium hidrida**,  $\text{CaH}_2$ , adalah padatan kristalin tak berwarna (mp  $816\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), dan bereaksi dengan hebat dengan air membebaskan gas hidrogen. Hidrida ini digunakan sebagai pembentuk gas hidrogen, atau bahan dehidrator untuk pelarut organik. Hidrida ini juga digunakan sebagai reduktor.

**Litium tetrahidridoaluminat**,  $\text{LiAlH}_4$ , adalah padatan kristalin tak berwarna (terdekomposisi di atas  $125^{\circ}\text{C}$ ) biasanya disebut litium aluminium hidrida. Hidrida melarut dalam eter, dan bereaksi hebat dengan air. Hidrida ini digunakan sebagai reduktor dan bahan untuk hidrogenasi dan untuk pengering pelarut organik.

**Natrium tetrahidroborat**,  $\text{NaBH}_4$ , adalah senyawa padatan kristalin berwarna putih (terdekomposisi pada  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) biasanya disebut natrium borohidrida. Padatan ini larut dalam air dan terdekomposisi pada suhu tinggi dengan melepaskan gas hidrogen. Padatan ini digunakan sebagai bahan pereduksi untuk senyawa anorganik dan organik, dan untuk mempreparasi kompleks hidrida, dsb.

### **Hidrida molekular**

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

**Diboran**,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , adalah gas beracun dan tak berwarna (mp  $-164.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan bp  $-92.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dengan bau iritatif yang khas. Hidrida ini merupakan bahan reduktor kuat senyawa anorganik dan organik. Bahan ini juga bermanfaat sebagai bahan hidroborasi untuk memasukkan gugus fungsi pada olefin, setelah adisi olefin dengan reaksinya dengan reagen yang cocok.

**Silan**,  $\text{SiH}_4$ , gas yang sangat mematikan dan tak berwarna (mp  $-185\text{ }^\circ\text{C}$  dan bp  $-111.9\text{ }^\circ\text{C}$ ) dengan bau yang menyengat dan juga disebut dengan monosilan.

**Amonia**,  $\text{NH}_3$ , adalah gas beracun dan tak berwarna (mp  $-77.7\text{ }^\circ\text{C}$  dan bp  $-33.4\text{ }^\circ\text{C}$ ) dengan bau mengiritasi yang khas. Walaupun gas ini digunakan dalam banyak kasus sebagai larutan amonia dalam air, yakni dengan dilarutkan dalam air, amonia cair juga digunakan sebagai pelarut non-air untuk reaksi khusus. Sejak dikembangkannya proses Harber-Bosch untuk sintesis amonia di tahun 1913, amonia telah menjadi senyawa yang paling penting dalam industri kimia dan digunakan sebagai bahan baku banyak senyawa yang mengandung nitrogen. Amonia juga digunakan sebagai refrigeran (di lemari pendingin).

**Fosfin**,  $\text{PH}_3$ , gas sangat beracun dan tak berwarna (mp  $-133\text{ }^\circ\text{C}$  dan bp  $-87.7\text{ }^\circ\text{C}$ ) dengan bau yang busuk, juga disebut dengan fosfor hidrida. Fosfin terbakar spontan di udara. Fosfin digunakan dalam pertumbuhan epitaksi, dalam kimia koordinasi logam transisi, dsb.

**Hidrogen sulfida**,  $\text{H}_2\text{S}$ , gas beracun dan tak berwarna (mp  $-85.5\text{ }^\circ\text{C}$  and bp  $-60.7\text{ }^\circ\text{C}$ ) dengan bau telur busuk. Gas ini sering ditangani dengan tidak cukup hati-hati, gas ini sangat berbahaya dan harus ditangani dalam lingkungan yang ventilasinya baik. Gas ini digunakan untuk analisis kimia dengan cara pengendapan ion logam, pembuatan senyawa yang mengandung belerang, dsb.

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

### **Hidrida logam**

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

yang menunjukkan sifat hantaran logam.  $\text{LaNi}_5$  adalah senyawa paduan antara lantanum dan nikel, yang dapat menampung sampai 6 atom hidrogen atoms per sel satuan dan berubah menjadi  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ . Paduan ini menjadi salah satu kandidat untuk digunakan sebagai bahan penyimpan hidrogen untuk pengembangan mobil berbahan hidrogen.

**Latihan 4.1** Tuliskan bilangan oksidasi hidrogen dalam  $\text{H}_2$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{NH}_3$ , dan  $\text{HCl}$ .

[Jawab]  $\text{H}_2$  (0),  $\text{NaH}$  (-1),  $\text{NH}_3$  (+1), dan  $\text{HCl}$  (+1).

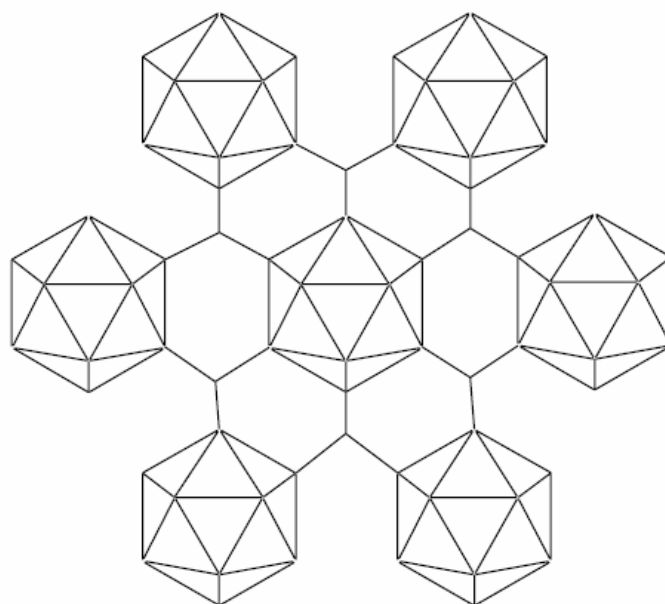
### **Kompleks hidrida**

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

## **4.2 Unsur golongan utama periode 2 dan 3 dan senyawanya**

### **a Boron**

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

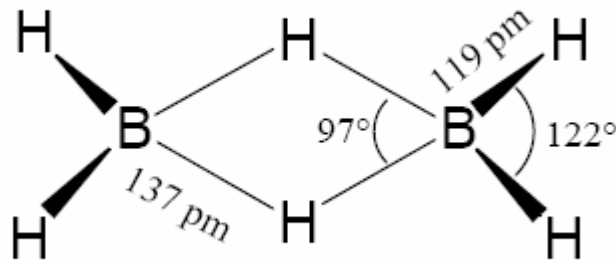


Gambar 4.1 Struktur kristal boron dengan sel satuan ikosahedral.

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

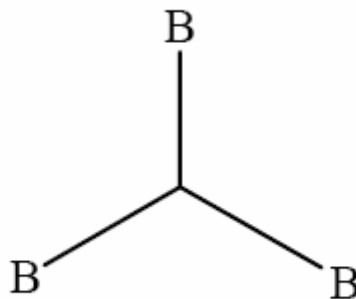
Karena berbagai kesukaran sehubungan dengan titik didih boran yang rendah, dan juga karena aktivitas, toksisitas, dan kesensitifannya pada udara, Stock mengembangkan metoda eksperimen baru untuk menangani senyawa ini dalam vakum. Dengan menggunakan teknik ini, ia mempreparasi enam boran  $B_2H_6$ , 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

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



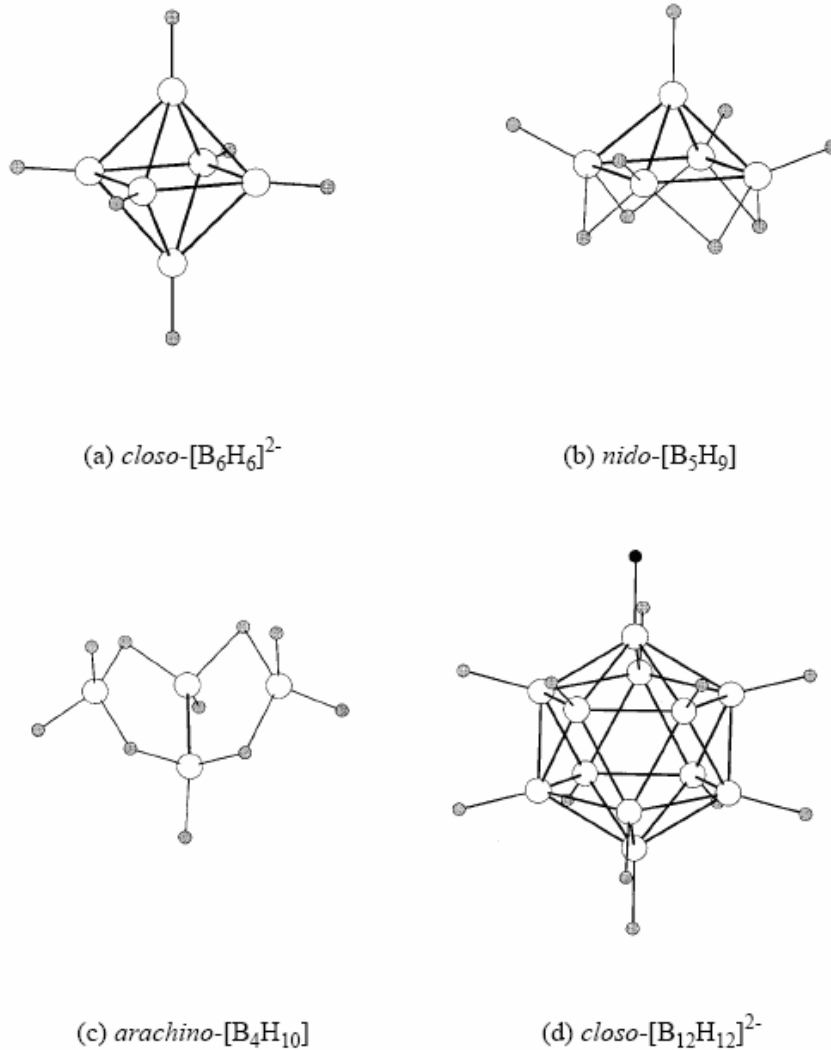
Gambar 4.2 Struktur diboran.

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



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

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



Gambar 4.3 Struktur boran.

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

**Latihan 4.2** Mengapa diboran disebut senyawa tuna elektron?

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

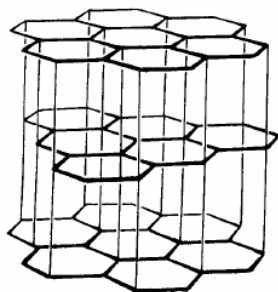
K. Wade merangkumkan hubungan jumlah elektron yang digunakan untuk ikatan kerangka dan struktur boran dan mengusulkan aturan empiris yang disebut **aturan Wade**. Menurut aturan ini, bila jumlah atom boron  $n$ , jumlah elektron valensi kerangkanya  $2(n+1)$  didapatkan jenis closo,  $2(n+2)$  untuk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

b Karbon

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

### **Grafit**

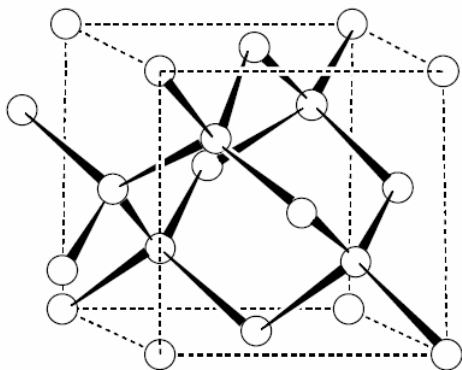
**Grafit** berstruktur lapisan yang terdiri atas cincin atom karbon beranggotakan 6 yang mirip cincin benzen yang terkondensasi tanpa atom hidrogen (Gambar 4.4). Jarak karbon-karbon dalam lapisan adalah 142 pm dan ikatannya memiliki karakter ikatan rangkap analog dengan senyawa aromatik. Karena jarak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



Gambar 4.4 Struktur grafit

### Intan

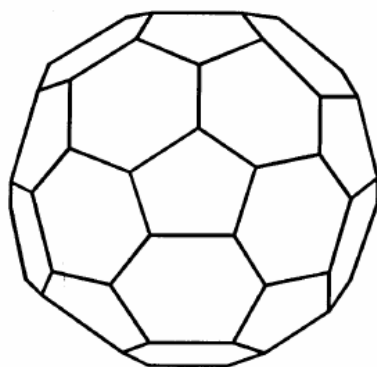
Strukturinya disebut struktur **intan** (Gambar 4.5). Sel satuan intan terdiri atas 8 atom karbon dan setiap atom karbon berkoordinasi 4 berbentuk tetrahedral. Intan adalah zat terkeras yang dikenal, dengan kekerasan 10 Mhos. Intan dengan hantaran panas sangat tinggi walaupun secara listrik bersifat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



Gambar 4.5 Struktur intan

### Fuleren

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



Gambar 4.6 Struktur  $C_{60}$ .

#### c Silikon

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

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

Silikat dan senyawa organosilikon menunjukkan variasi struktur. Bab 4.3 (c) mendeskripsikan sifat silikat. Kimia organosilikon merupakan area riset dalam kimia anorganik yang sangat aktif. Kimia silikon berkembang dengan pesat sejak perkembangan proses industri untuk menghasilkan senyawa organosilikon dengan reaksi langsung metil klorida  $\text{CH}_3\text{Cl}$  dengan kehadiran katalis tembaga. Proses historis ini ditemukan oleh E. G. Rochow tahun 1945. Resin silikon, karet silikon, dan minyak silikon digunakan di banyak aplikasi. Akhir-akhir ini, senyawa silikon telah digunakan dengan meluas dalam sintesis organik selektif.

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

**Latihan 4.3** mengapa sifat  $\text{CO}_2$  dan  $\text{SiO}_2$  berbeda?

[Jawab] Sifatnya berbeda karena  $\text{CO}_2$  adalah gas molekular yang terdiri atas tiga atom, sedang  $\text{SiO}_2$  adalah senyawa padat dengan ikatan kovalen antara atom silikon oksigen.

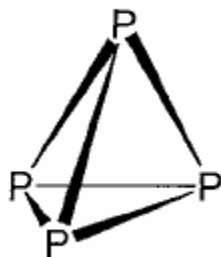
d Nitrogen

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

e Fosfor

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

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



Gambar 4.7 Struktur fosfor putih.

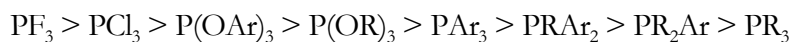
**Fosfor merah** berstruktur amorf dan strukturnya tidak jelas. Komponen utamanya diasumsikan berupa rantai yang dibentuk dengan polimerisasi molekul  $P_4$  sebagai hasil pembukaan satu ikatan P-P. Fosfor merah tidak bersifat piroforik dan tidak beracun, dan digunakan dalam jumlah yang sangat banyak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

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

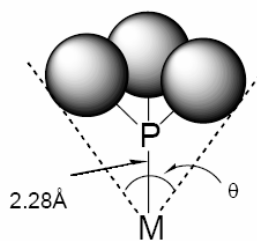
### Senyawa fosfor sebagai ligan

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

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



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



Gambar 4.8 Sudut kerucut.

Tabel 4.2 Sudut kerucut fosfin dan fosfit tersier.

Ligand	sudut kerucut
$\text{P(OEt)}_3$	109
$\text{PMe}_3$	118
$\text{P(OPh)}_3$	121
$\text{PEt}_3$	132
$\text{PMe}_2\text{Ph}$	136
$\text{PPh}_3$	145
$\text{P}^i\text{Pr}_3$	160
$\text{P}^t\text{Bu}_3$	182

### 4.3 Oksigen dan oksida

#### a Oksigen

Dioksigen,  $O_2$ , adalah gas tak berwarna dan tak berbau (bp  $-183.0\text{ }^\circ\text{C}$ ) menempati 21% udara (% volume). Karena atom oksigen juga komponen utama air dan batuan, oksigen adalah unsur yang paling melimpah di kerak bumi. Walaupun unsur ini melimpah, oksigen dibuktikan sebagai unsur baru di abad ke-18. Karena kini sejumlah besar oksigen digunakan untuk produksi baja, oksigen dipisahkan dalam jumlah besar dari udara yang dicairkan.

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

Sebagaimana dideskripsikan di bagian 2.3 (e), dioksigen,  $O_2$ , dalam keadaan dasar memiliki dua spin yang tidak paralel dalam orbital molekulnya, menunjukkan sifat paramagnetisme dan disebut **oksigen triplet**. Dalam keadaan tereksitasi, spinnya berpasangan dan dioksigen menjadi diamagnetik, disebut **oksigen singlet**. Oksigen singlet sangat penting untuk sintesis kimia, sebab oksigen singlet ini memiliki kereaktifan karakteristik. Oksigen singlet dihasilkan dalam larutan dengan reaksi transfer energi dari kompleks yang teraktivasi oleh cahaya atau dengan pirolisis ozonida (senyawa  $O_3$ ).

Ion **superoksida**,  $O_2^-$ , dan ion **peroksida**,  $O_2^{2-}$ , adalah anion-anion dioksigen (Tabel 4.3). Keduanya dapat diisolasi sebagai garam logam alkali. Ada keadaan oksidasi lain,  $O_2^+$ , yang disebut **kation dioksigen** ( $1+$ ), dan dapat diisolasi sebagai garam dengan anion yang cocok.

Tabel 4.3 Bilangan oksidasi oksigen.

	orde ikatan	senyawa	jarak O-O ( $\text{Å}$ )	(O-O) ( $\text{cm}^{-1}$ )
$O_2^+$	2.5	$O_2[\text{AsF}_6]$	1.123	1858
$O_2$	2.0		1.207	1554
$O_2^-$	1.5	$\text{K}[O_2]$	1.28	1145
$O_2^{2-}$	1.0	$\text{Na}_2[O_2]$	1.49	842

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

b Oksida hidrogen

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

**Air  $H_2O$**

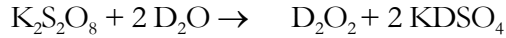
Sembilan puluh tujuh persen air ada di laut, 2 % ada sebagai es di kutub dan air tawar hanya merupakan sedikit sisanya saja. Sifat kimia dan fisika dasar air sangat penting dalam kimia. Sifat-sifat kimia utamanya diberikan dalam Tabel 4.1. Sebagian besar sifat anomali air disebabkan oleh ikatan hidrogen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

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

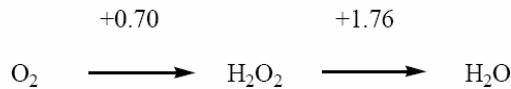
**Hidrogen peroksida,  $H_2O_2$**

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

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



Hidrogen peroksida terdekomposisi menjadi air dan oksigen dengan keberadaan mangan dioksida,  $\text{MnO}_2$ . Hidrogen peroksida dapat bereaksi sebagai oksidator maupun reduktor bergantung ko-reaktannya. Potensial reduksinya dalam asam diungkapkan dalam diagram Latimer (lihat bagian 3.3 (c)) :



### c Silikon oksida

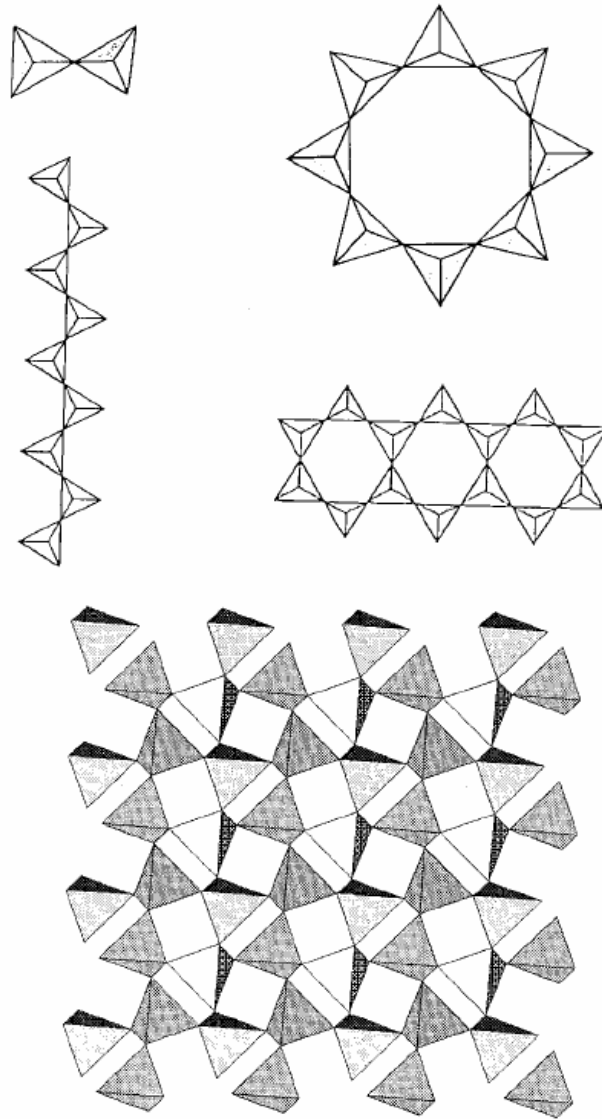
Silikon oksida dibentuk dengan menggunakan sebagai satuan struktural dan menggunakan bersama atom oksigen di sudut-sudutnya. Silikon dioksida ini diklasifikasikan berdasarkan jumlah atom oksigen dalam tetrahedra  $\text{SiO}_4$  yang digunakan bersama, karena hal ini akan menentukan komposisi dan strukturnya. Bila tetrahedra  $\text{SiO}_4$  dihubungkan dengan menggunakan bersama sudut, struktur senyawa yang dihasilkan adalah polimer yang berupa rantai, cincin, lapisan atau struktur 3-dimensi bergantung pada modus hubungannya dengan satuan tetangganya. Ungkapan fraksional digunakan untuk menunjukkan modus jembatannya. Pembilang dalam bilangan pecahan tersebut jumlah oksigen yang digunakan bersama dan pembaginya 2, yang berarti satu atom oksigen digunakan bersama dua tetrahedra. Rumus empiris dan setiap strukturnya dalam bentuk polihedra koordinasi diilustrasikan di gambar 4.9 berikut.



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

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

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



Gambar 4.9 Berbagai modus penggunaan bersama tetrahedra  $\text{SiO}_4$ .

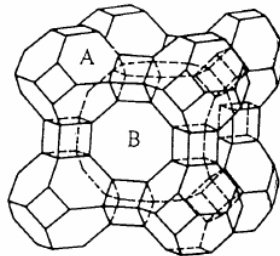
## Aluminosilikat

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

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

## Zeolit

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



Gambar 4.10 Struktur zeolit A.

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

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

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

Misalnya, sintesis zeolit ZSM-5 sangat bermanfaat sebagai katalis untuk mengubah metanol menjadi gasolin. Zeolit ini dapat dipreparasi secara hidrotermal dalam autoklaf (wadah bertekanan tinggi) pada suhu sekitar  $100\text{ }^\circ\text{C}$  dengan menggunakan meta-natrium aluminat,  $\text{NaAlO}_2$ , sebagai sumber aluminium dan sol silika sebagai sumber silikon oksida dengan kehadiran tetrapropilamonium bromida,  $\text{Pr}_4\text{NBr}$ , dalam reaksi. Bila garam amoniumnya dihilangkan dengan kalsinasi pada  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , struktur zeolitnya akan tinggal.

#### d Oksida nitrogen

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

Tabel 4.4 Berbagai oksida khas unsur golongan utama.

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

**Dinitrogen monoksida**, N<sub>2</sub>O. Oksida monovalen nitrogen. Pirolisis amonium nitrat akan menghasilkan oksida ini melalui reaksi:



Walaupun bilangan oksidasi hanya formalitas, merupakan hal yang menarik dan simbolik bagaimana bilangan oksidasi nitrogen berubah dalam NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> membentuk monovalen nitrogen oksida (+1 adalah rata-rata dari -3 dan +5 bilangan oksidasi N dalam NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dan NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Jarak ikatan N-N-O dalam N<sub>2</sub>O adalah 112 pm (N-N) dan 118 pm (N-O), masing-masing berkaitan dengan orde ikatan 2.5 dan 1.5. N<sub>2</sub>O (16e) isoelektronik dengan CO<sub>2</sub> (16 e). Senyawa ini digunakan secara meluas untuk analgesik.

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



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

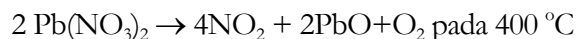
dengan mudah dikeluarkan, dan NO menjadi  $\text{NO}^+$  (nitrosonium) yang isoelektronik dengan CO. Karena elektronnya dikeluarkan dari orbital antiikatan, ikatan N-O menjadi lebih kuat. Senyawa  $\text{NOBF}_4$  dan  $\text{NOHSO}_4$  mengandung kation ini dan digunakan sebagai oksidator 1 elektron.

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

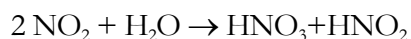
**Dinitrogen trioksida**,  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Bilangan oksidasi nitrogen dalam senyawa ini adalah +3, senyawa ini tidak stabil dan akan terdekomposisi menjadi NO dan  $\text{NO}_2$  di suhu kamar. Senyawa ini dihasilkan bila kuantitas ekuivalen NO dan  $\text{NO}_2$  dikondensasikan pada suhu rendah. Padatannya berwarna biru muda, dan akan berwarna biru tua bila dalam cairan, tetapi warnanya akan memudar pada suhu yang lebih tinggi.

**Nitrogen dioksida**,  $\text{NO}_2$ , merupakan senyawa nitrogen dengan nitrogen berbilangan oksidasi +4.  $\text{NO}_2$  merupakan senyawa dengan jumlah elektron ganjil dengan elektron yang tidak berpasangan, dan berwarna coklat kemerahan. Senyawa ini berada dalam kesetimbangan dengan dimer dinitrogen tetraoksida,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , yang tidak berwarna. Proporsi  $\text{NO}_2$  adalah 0.01 % pada  $-11^\circ\text{C}$  dan meningkat perlahan menjadi 15,9% pada titik didihnya ( $21.2^\circ\text{C}$ ), menjadi 100% pada  $140^\circ\text{C}$ .

$\text{N}_2\text{O}_4$  dapat dihasilkan dengan pirolisis timbal nitrat

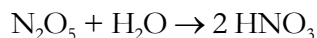


Bila  $\text{NO}_2$  dilarutkan dalam air dihasilkan asam nitrat dan nitrit:



Dengan oksidasi satu elektron,  $\text{NO}_2^+$  (nitroil) terbentuk dan sudut ikatan berubah dari  $134^\circ$  dalam  $\text{NO}_2$  netral menjadi  $180^\circ$ . Di pihak lain, dengan reduksi satu elektron, terbentuk ion  $\text{NO}_2^-$  (nitrito) dengan sudut ikatan  $115^\circ$ .

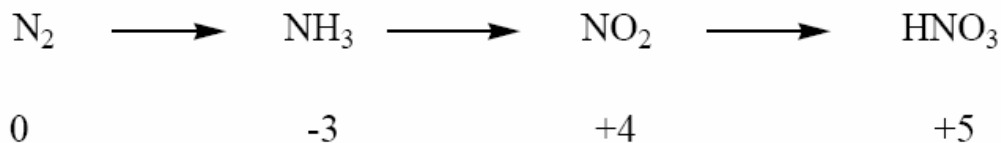
**Dinitrogen pentoksida**,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , didapatkan bila asam nitrat pekat secara perlahan didehidrasi dengan fosfor pentoksida pada suhu rendah. Senyawa ini menyublim pada suhu  $32.4^\circ\text{C}$ . Karena dengan melarutkannya dalam air akan dihasilkan asam nitrat, dinitrogen pentoksida juga disebut asam nitrat anhidrat.



Walaupun pada keadaan padat dinitrogen pentoksida merupakan pasangan ion  $\text{NO}_2\text{NO}_3$  dengan secara bergantian lokasi ion ditempati oleh ion lurus  $\text{NO}_2^+$  dan ion planar  $\text{NO}_3^-$ , pada keadaan gas molekul ini adalah molekular.

### Asam okso

Asam okso nitrogen meliputi asam nitrat,  $\text{HNO}_3$ , asam nitrit,  $\text{HNO}_2$ , dan asam hiponitrat,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Asam nitrat,  $\text{HNO}_3$ , merupakan asam yang paling penting di industri kimia, bersama dengan asam sulfat dan asam klorida. Asam nitrat diproduksi di industri dengan proses Ostwald, yakni oksidasi amonia dari bilangan oksidasi  $-3$  ke  $+5$ . Karena energi bebas Gibbs konversi langsung dinitrogen ke nitrogen terdekatnya  $\text{NO}_2$  mempunyai nilai positif, dengan kata lain secara termodinamika tidak disukai, maka dinitrogen pertama direduksi menjadi amonia, dan amonia kemudian dioksidasi menjadi  $\text{NO}_2$ .



**Asam nitrat**,  $\text{HNO}_3$ . Asam nitrat komersial adalah larutan dalam air dengan konsentrasi sekitar 70% dan distilasi vakum larutan 70 % ini dalam kehadiran fosfor pentoksida akan menghasilkan asam nitrat murni. Karena asam nitrat adalah oksidator kuat dan pada saat yang sama adalah asam

kuat, asam nitrat dapat melarutkan logam (tembaga, perak, timbal, dsb.) yang tidak larut dalam asam lain. Emas dan platina bahkan dapat dilarutkan dalam campuran asam nitrat dan asam klorida (air raja). Ion nitrat,  $\text{NO}_3^-$ , dan ion nitrit,  $\text{NO}_2^-$ , membentuk berbagai macam koordinasi bila menjadi ligan dalam senyawa kompleks logam transisi.

**Asam nitrit**,  $\text{HNO}_2$ . Walaupun tidak dapat diisolasi sebagai senyawa murni, larutan asam nitrit dalam air adalah larutan asam lemah ( $\text{pK}_a = 3.15$  pada  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) dan merupakan reagen yang penting. Karena  $\text{NaNO}_2$  digunakan dalam industri untuk produksi hidroksilamin ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) dan juga digunakan untuk diazotisasi amin aromatik, senyawa ini sangat penting untuk pembuatan pewarna dan obat azo. Di antara berbagai bentuk koordinasi  $\text{NO}_2^-$  kini telah dikenal isomernya, ligan monodentat nitro (N yang berkoordinasi) dan nitrito (O yang berkoordinasi) telah ditemukan di abad ke-19.

e Oksida Fosfor

Struktur oksida fosfor  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_9$ ,  $\text{P}_4\text{O}_7$ , dan  $\text{P}_4\text{O}_6$  telah ditentukan.

**Fosfor pentoksida**,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , adalah padatan kristalin putih dan dapat tersublimasi, terbentuk bila fosfor dioksidasi dengan sempurna. Empat atom fosfor menempati tetrahedra dan dijembatani oleh atom-atom oksigen (lihat Gambar 2.12).

Karena atom oksigen diikat ke setiap atom fosfor, polihedra koordinasi oksigen juga tetrahedral. Bila  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  molekular dipanaskan, terbentuk isomer yang berstruktur gelas. Bentuk gelas ini merupakan polimer yang terdiri atas tetrahedra fosfor oksida dengan komposisi yang sama dan dihubungkan satu sama lain dalam lembaran-lembaran. Karena senyawa ini sangat reaktif pada air, senyawa ini digunakan sebagai bahan pengering. Tidak hanya sebagai desikan, tetapi merupakan bahan dehidrasi yang kuat, dan  $\text{N}_2\text{O}_5$  atau  $\text{SO}_3$  dapat dibentuk dengan mendehidrasikan  $\text{HNO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan fosfor pentoksida. Fosfor pentoksida membentuk asam fosfat,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bila direaksikan dengan sejumlah air yang cukup, tetapi bila air yang digunakan tidak cukup, berbagai bentuk asam fosfat terkondensasi akan dihasilkan bergantung kuantitas air yang digunakan.

**Fosfor trioksida**,  $\text{P}_4\text{O}_6$ , adalah oksida molekular, dan struktur tetrahedralnya dihasilkan dari penghilangan atom oksigen terminal dari fosfor pentoksida. Masing-masing fosfor berkoordinasi 3. Senyawa ini dihasilkan bila fosfor putih dioksidasi pada suhu rendah dengan oksigen terbatas.

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

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

### **Asam okso fosfor**

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

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

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

f Belerang oksida

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

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

### Asam-asam okso belerang

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

**Asam sulfat**,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Asam sulfat adalah senyawa dasar yang penting dan dihasilkan dalam jumlah terbesar (ranking pertama dari segi jumlah) dari semua senyawa anorganik yang dihasilkan industri. Asam sulfat murni adalah cairan kental (mp 10.37 °C), dan melarut dalam air dengan menghasilkan sejumlah besar panas menghasilkan larutan asam kuat.

**Asam tiosulfat**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Walaupun asam ini akan dihasilkan bila tiosulfat diasamkan, asam bebasnya tidak stabil. Ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dihasilkan dengan mengganti satu oksigen dari ion  $\text{SO}_4^{2-}$  dengan belerang, dan asam tiosulfat ini adalah reduktor sedang.

**Asam sulfit**,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Garam sulfit sangat stabil namun asam bebasnya belum pernah diisolasi. Ion  $\text{SO}_3^{2-}$  memiliki simetri piramida dan merupakan reagen pereduksi. Dalam asam ditionat,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , ion ditionat,  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , bilangan oksidasi belerang adalah +5, dan terbentuk ikatan  $\text{S-S}$ . Senyawa ditionat adalah bahan pereduksi yang sangat kuat.

### g Oksida Logam

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

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

Tabel 4.5 Berbagai oksida biner logam transisi.

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

m molekular, c *chain* (rantai), 1 lapisan, yang tidak bertanda 3-dimensi

### Oksida molekular

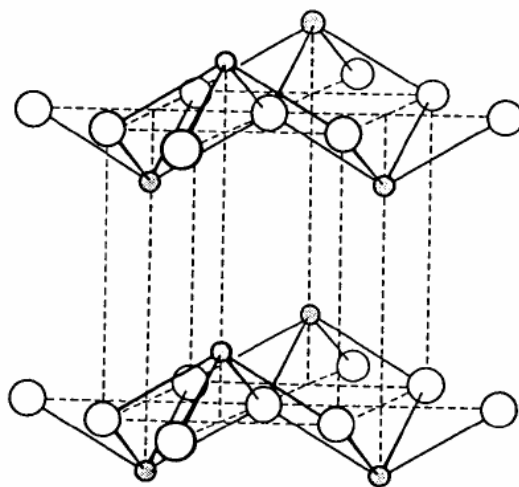
Rutenium tetroksida, RuO<sub>4</sub>, (mp 25 °C, dan bp 40°C) dan osmium teroksida, OsO<sub>4</sub> (mp 40 °C, dan bp 130 °C) memiliki titik didih dan titik leleh rendah, dan strukturnya molekular. Kedua senyawa ini dipreparasi dengan memanaskan serbuk logam dalam atmosfer oksigen pada sekitar 800 °C. Strukturnya adalah tetrahedral, keduanya melarut dalam pelarut organik dan juga agak larut dalam air. OsO<sub>4</sub> digunakan dalam kimia anorganik khususnya untuk preparasi *cis*-diol dengan mengoksidasi ikatan rangkap C=C. Misalnya, sikloheksana diol dipreparasi dari

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

### Oksida satu dimensi berstruktur rantai

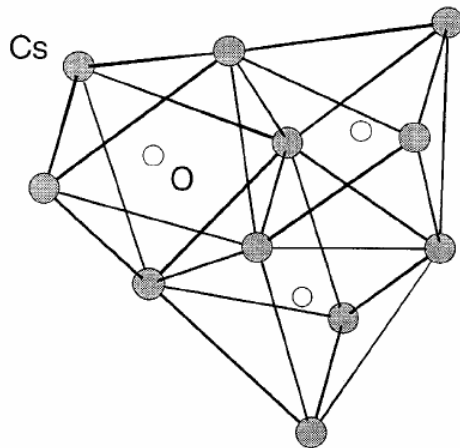
Merkuri oksida, HgO, adalah senyawa kristalin berwarna merah dan dibentuk bila merkuri nitrat dipanaskan di udara. HgO memiliki struktur zigzag tak hingga. Kromium trioksida, CrO<sub>3</sub>, adalah senyawa kristalin merah dengan titik leleh rendah (197 °C) dan strukturnya terdiri atas tetrahedra CrO<sub>4</sub> yang dihubungkan dalam satu dimensi. Keasaman dan daya oksidasi kromium trioksida sangat tinggi. Kromium trioksida digunakan sebagai bahan oksidator dalam kimia organik.

### Oksida berstruktur dua dimensi



Gambar 4.11 Struktur PbO.

Timah oksida tetragonal dan berwarna hitam kebiruan, SnO, dan oksida timbal merah, PbO, berstruktur lapisan yang terdiri atas piramida bujur sangkar atom logam di puncaknya dan empat atom oksigen di dasar piramida. Strukturnya mengandung atom di atas dan di bawah lapisan oksigen secara bergantian dan paralel dengan lapisan oksigennya (Gambar 4.11). Molibdenum trioksida, MoO<sub>3</sub>, dibuat dengan membakar logamnya dalam oksigen dan menunjukkan sifat oksidator lemah dalam larutan basa dalam air. MoO<sub>3</sub> berstruktur lamelar dua dimensi dengan struktur yang terdiri atas rantai oktahedra MoO<sub>6</sub> yang berbagi sisi dan saling berbagai sudut.



Gambar 4.12 Struktur  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$

### Oksida 3-dimensi

Oksida logam alkali,  $\text{M}_2\text{O}$  (M adalah Li, Na, K, dan Rb), mempunyai struktur antifluorit (lihat bagian 2.2 (e)), dan  $\text{Cs}_2\text{O}$  berstruktur lamelar anti- $\text{CdCl}_2$  (lihat bagian 4.5 (d)).  $\text{M}_2\text{O}$  terbentuk bersama dengan peroksida  $\text{M}_2\text{O}_2$  bila logam alkali dibakar di udara, tetapi  $\text{M}_2\text{O}$  menjadi produk utama bila jumlah oksigennya kurang dari yang diperlukan secara stoikiometris. Atau,  $\text{M}_2\text{O}$  didapatkan dengan pirolisis  $\text{M}_2\text{O}_2$  setelah oksidasi sempurna logam. Peroksida  $\text{M}_2\text{O}_2$  (M adalah Li, Na, K, Rb, dan Cs) dapat dianggap sebagai garam dari asam berbasas dua  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{Na}_2\text{O}_2$  digunakan di industri sebagai bahan pengelantang. Superoksida  $\text{MO}_2$  (M adalah K, Rb, dan Cs) mengandung ion paramagnetik  $\text{O}_2^-$ , dan distabilkan dengan kation logam alkali yang besar. Bila ada kekurangan oksigen selama reaksi oksidasi logam alkali, sub-oksida seperti  $\text{Rb}_9\text{O}_2$  atau  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  terbentuk. Sub-oksida ini menunjukkan sifat logam dan memiliki kilap yang menarik (Gambar 4.12). Beberapa oksida lain yang rasio logam alkali dan oksigennya bervariasi, seperti  $\text{M}_2\text{O}_3$ , juga telah disintesis.

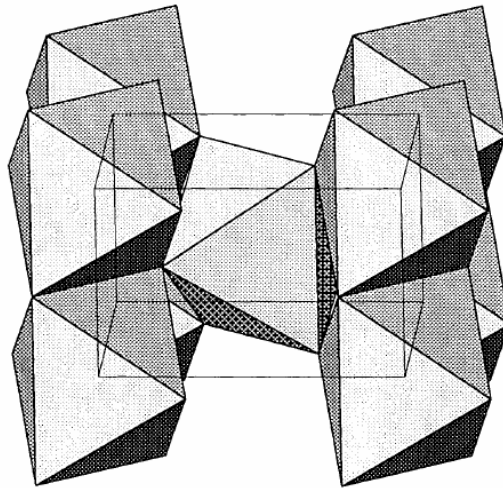
### Oksida logam jenis MO

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

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

### Oksida logam jenis $\text{MO}_2$

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



Gambar 4.13 Struktur rutil.

Rutil merupakan satu dari tiga struktur  $\text{TiO}_2$ , dan merupakan yang paling penting dalam produksi pigmen putih. Rutil juga telah secara ekstensif dipelajari sebagai katalis untuk fotolisis air. Sebagaimana diperlihatkan di Gambar 4.13, struktur rutil memiliki oktahedra  $\text{TiO}_6$  yang dihubungkan dengan sisi-sisinya dan melalui penggunaan bersama sudut-sudutnya. Struktur rutil juga dapat dianggap sebagai susunan *hcp* oksigen yang terdeformasi dengan separuh lubang oktahedra diisi atom titanium. Dalam struktur jenis rutil normal, jarak antara atom M yang berdekatan dalam oktahedra yang berbagi sisi adalah sama, tetapi beberapa jenis oksida logam berstruktur rutil yang menunjukkan sifat semikonduktor memiliki jarak M-M-M yang tidak sama.  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$  dan  $\text{IrO}_2$  menunjukkan jarak M-M yang sama dan memiliki sifat konduktor logam.

Mangan dioksida,  $\text{MnO}_2$ , cenderung memiliki sifat non-stoikiometrik bila dihasilkan dengan reaksi mangan nitrat dan udara, walaupun reaksi mangan dengan oksigen memberikan hasil  $\text{MnO}_2$  yang hampir stoikiometrik. Reaksi mangan dioksida dan asam klorida berikut sangat bermanfaat untuk menghasilkan klorin di laboratorium:



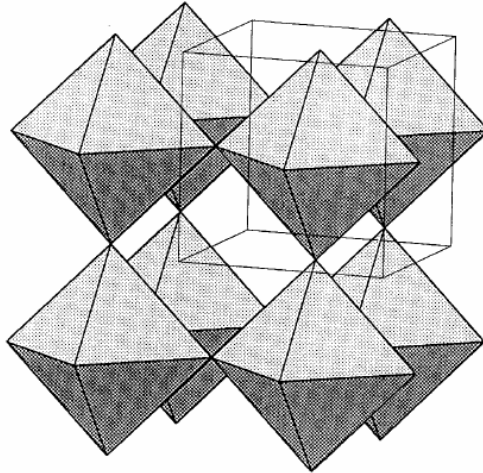
Zirkonium dioksida,  $\text{ZrO}_2$ , memiliki titik leleh sangat tinggi ( $2700^\circ\text{C}$ ), dan resisten pada asam dan basa. Zirkonium oksida juga merupakan bahan yang keras dan digunakan untuk krusibel atau bata tahan api. Namun, karena zirkonium oksida murni mengalami transisi fasa pada  $1100^\circ\text{C}$  dan  $2300^\circ\text{C}$  yang menghasilkan keretakan, maka digunakan larutan padat zirkonium oksida dan  $\text{CaO}$  atau  $\text{MgO}$  untuk bahan tahan api. Larutan padat ini disebut **zirkonia yang distabilkan**.

### Oksida $\text{M}_2\text{O}_3$

Struktur paling penting oksida berkomposisi ini adalah **korundum** ( $\text{M} = \text{Al, Ga, Ti, V, Cr, Fe, dan Rh}$ ). Dalam struktur korundum  $2/3$  lubang oktahedra dalam susunan *hcp* atom oksigen diisi oleh  $\text{M}^{3+}$ . Dari dua bentuk alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$  alumina dan  $\gamma$  alumina,  $\alpha$  alumina berstruktur korundum dan sangat keras.  $\alpha$  alumina tidak reaktif pada air maupun asam. Alumina merupakan komponen utama perhiasan, seperti rubi dan safir. Lebih lanjut, berbagai **keramik maju** (material porselain fungsional) menggunakan sifat  $\alpha$ -alumina yang telah dikembangkan. Di pihak lain,  $\gamma$  alumina mempunyai struktur spinel yang defek, dan alumina jenis ini mengadsorpsi air dan larut dalam asam, dan inilah yang merupakan komponen dasar alumina yang diaktivasi. Alumina ini banyak manfaatnya termasuk katalis, pendukung katalis, dan dalam kromatografi.

### Oksida $\text{MO}_3$

Renium oksida atau wolfram oksida merupakan senyawa penting dengan komposisi ini. Renium trioksida adalah senyawa merah tua yang disintesis dari renium dan oksigen memiliki kilap logam dan konduktivitas logam.  $\text{ReO}_3$  memiliki susunan tiga dimensi  $\text{ReO}_6$  oktahedra yang menggunakan bersama sudut-sudutnya dan sangat teratur (Gambar 4.14).

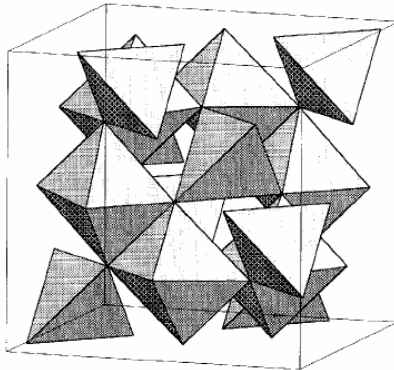


Gambar 4.14 Struktur  $\text{ReO}_3$ .

Tungsten trioksida,  $\text{WO}_3$ , adalah satu-satunya oksida yang menunjukkan berbagai transisi fasa dekat suhu kamar dan paling tidak ada tujuh polimorf yang dikenal. Polimorf-polimorf ini memiliki struktur tiga dimensi jenis  $\text{ReO}_3$  tersusun atas oktahedra  $\text{WO}_6$  yang berbagai sudut. Bila senyawa ini dipanaskan di vakum atau dengan tungsten serbuk terjadi reduksi dan berbagai oksida dengan komposisi yang rumit ( $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ , dsb.) dihasilkan. Oksida molibdenum yang mirip juga dikenal dan oksida-oksida ini telah dianggap non-stoikiometrik sebelum A. Magneli menemukan bahwa sebenarnya senyawa-senyawa ini stoikiometrik.

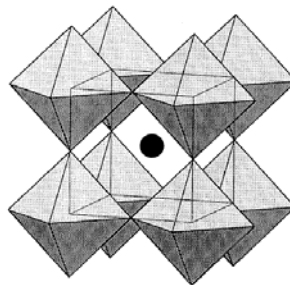
### Oksida logam campuran

**Spinel**,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , memiliki struktur dengan  $\text{Mg}^{2+}$  menempati  $1/8$  lubang tetrahedral dan  $\text{Al}^{3+}$  menempati  $1/2$  lubang oktahedral dari susunan *abc* atom oksigen (Gambar 4.15). Di antara oksida dengan komposisi  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}^{2+}$  adalah Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, dan  $\text{B}^{3+}$  adalah Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, dan Rh), bila lubang tetrahedralnya diisi oleh  $\text{A}^{2+}$  dihasilkan **spinel normal**, bila diisi  $\text{B}^{3+}$  dihasilkanlah **spinel inversi**. Mineral spinel memiliki struktur spinel normal, sementara  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  memiliki struktur inversi. Energi penstabilan medan kristal (lihat bagian 6.2 (a)) berbeda bergantung apakah medan kristal atom oksigen berbentuk oktahedral atau tetrahedral. Oleh karena itu, bila komponen logamnya adalah logam transisi, perbedaan energinya merupakan faktor yang menentukan distribusi kation (apakah spinel normal atau invers yang akan diadopsi).



Gambar 4.15 Struktur spinel.

Perovskit,  $\text{CaTiO}_3$ , adalah oksida  $\text{ABO}_3$  (muatan netto A dan B menjadi  $6+$ ), dan memiliki struktur dengan atom kalsium ada di pusat  $\text{TiO}_3$  yang berstruktur  $\text{ReO}_3$  (Gambar 4.16). Di antara senyawa jenis ini,  $\text{BaTiO}_3$ , biasa disebut barium titanat, khususnya sangat penting. Material fungsional feroelektrik ini digunakan sebagai *device* resistans nonlinear (varistor).



Gambar 4.16 Struktur perovskit.

h Oksida unsur golongan 14

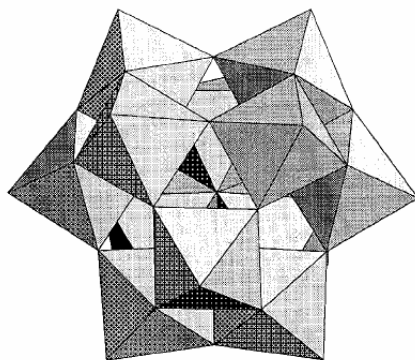
Walaupun  $\text{GeO}_2$  memiliki struktur rutil, ada juga polimorfisme struktur kuarsa  $\beta$ . Ada germanium dengan berbagai struktur analog dengan silikat dan aluminosilikat.  $\text{SnO}_2$  berstruktur rutil.  $\text{SnO}_2$  digunakan sebagai elektrode transparan, katalis, dan banyak aplikasi lain. Pelapisan oksida timah di permukaan gelas meningkatkan reflektivitas gelas.  $\text{PbO}_2$  berstruktur rutil. Timbal oksida

bersifat oksidator kuat dan digunakan dalam pembuatan bahan-bahan kimia, dan  $\text{PbO}_2$  terbentuk pula di baterai timbal (aki).

#### i Asam isopoli, asam heteropoli, dan garam-garamnya

Terdapat banyak asam poliookso dan garam-garamnya dari Mo(VI) dan W (VI). Vanadium V (V), V (IV), Nb (V), dan Ta (V) membentuk asam poliookso walaupun jumlahnya terbatas. Asam poliookso adalah anion poli inti yang terbentuk dengan polimerisasi polihedra  $\text{MO}_6$  yang menggunakan bersama sudut atau sisi. Poliookso yang hanya mengandung logam, oksigen, dan hidrogen disebut **asam isopoli** dan yang mengandung berbagai unsur lain (P, Si, logam transisi, dsb.) disebut **asam heteropoli**. Garam asam poli mengandung kation lawan seperti natrium atau amonium sebagai ganti proton. Sejarah asam poliookso dimulai dari J. Berzelius saat menemukan asam poliookso di tahun 1826, yakni pembentukan endapan kuning ketika ia mengasamkan larutan yang mengandung Mo(VI) dan P(V). Struktur asam poliookso kini telah dianalisis dengan analisis struktural kristal tunggal dengan sinar-X, NMR  $^{17}\text{O}$ , dsb. Sebab kegunaannya yang luas di katalis dalam industri atau untuk penggunaan lain, asam poliookso kini telah dipelajari dengan detail.

**Struktur Keggin.** Anion heteropoliokso diungkapkan dengan rumus umum  $[\text{X}^{n+}\text{M}^{12}\text{O}^{40}]^{(8-n)-}$  (M = Mo, W, dan X = B, Al, Si, Ge, P, As, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, dsb.) memiliki **struktur Keggin**, yang dielusidasi oleh J. F. Keggin tahun 1934 dengan menggunakan difraksi sinar-X serbuk. Misalnya struktur ion tungstat yang mengandung silikon, dengan 12 oktahedra  $\text{WO}_6$  melingkungi tetrahedra  $\text{SiO}_4$  dan empat kelompok oktahedra yang menggunakan bersama sisinya berhubungan satu sama lain dengan menggunakan bersama sudutnya, diperlihatkan di Gambar 4.17. Keempat atom oksigen yang berkoordinasi dengan atom silikon dalam tetrahedra  $\text{SiO}_4$  juga menggunakan bersama tiga oktahedra  $\text{WO}_6$ . Oleh karena itu, struktur keseluruhannya bersimetri  $T_d$ . Walaupun struktur Keggin agak rumit, struktur ini sangat simetris dan cantik dan merupakan struktur paling khas anion okso heteropoli. Berbagai tipe anion heteropoli lain juga dikenal.



Gambar 4.17 Struktur Keggin.

Anion polioikso dihasilkan dengan kondensasi satuan  $\text{MO}_6$  dengan penghilangan  $\text{H}_2\text{O}$  bila  $\text{MoO}_4^{2-}$  bereaksi dengan suatu proton  $\text{H}^+$ , sebagaimana diperlihatkan dalam reaksi:



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

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

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

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

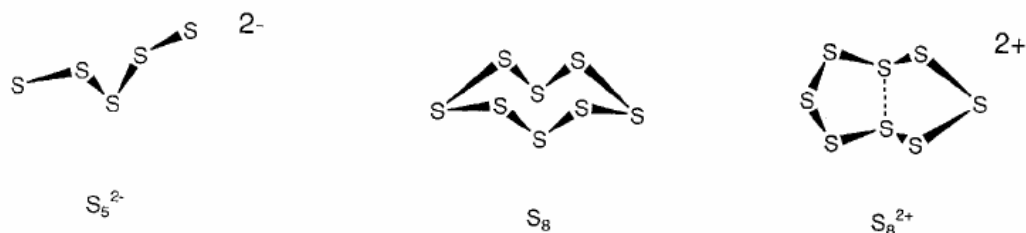
## 4.4 Khalkogen dan khalkogenida

### a Unsu khalkogen

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

Isotop utama belerang adalah  $^{32}\text{S}$  (kelimpahan 95.02%),  $^{33}\text{S}$  (0.75%),  $^{34}\text{S}$  (4.21%) dan  $^{36}\text{S}$  (0.02%), dan terdapat juga enam isotop radioaktif. Di antara isotop-isotop ini,  $^{33}\text{S}$  ( $I=3/2$ ) digunakan untuk NMR. Karena rasio isotop belerang dari berbagai lokasi berbeda, keakuratan massa atom terbatas pada  $32.07 \pm 0.01$ . Karena keelektronegativan belerang ( $\chi = 2.58$ ) lebih kecil dari oksigen ( $\chi = 3.44$ ) dan belerang adalah unsur yang lunak, derajat ion ikatan senyawa belerang rendah dan ikatan hidrogen senyawa belerang tidak terlalu besar. Unsur belerang memiliki banyak alotrop, seperti  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_9$ ,  $\text{S}_{10}$ ,  $\text{S}_{11}$ ,  $\text{S}_{12}$ ,  $\text{S}_{18}$ ,  $\text{S}_{20}$ , dan  $\text{S}_{\infty}$ , yang mencerminkan kemampuan katenasi atom belerang.

Unsur belerang biasanya adalah padatan kuning dengan titik leleh  $112.8^\circ\text{C}$  disebut dengan belerang ortorombik (belerang  $\alpha$ ). Transisi fasa polimorf ini menghasilkan belerang monoklin (belerang  $\beta$ ) pada suhu  $95.5^\circ\text{C}$ . Telah ditentukan pada tahun 1935 bahwa belerang-belerang ini mengandung molekul siklik berbentuk mahkota (Gambar 4.18). Karena bentuknya molekular, belerang larut dalam  $\text{CS}_2$ . Tidak hanya cincin yang beranggotakan 8 tetapi cincin dengan anggota 6-20 juga dikenal, dan polimer belerang heliks adalah belerang bundar yang tak hingga. Molekul  $\text{S}_2$  dan  $\text{S}_3$  ada dalam fasa gas. Bila belerang dipanaskan, belerang akan mencair dan saat didinginkan menjadi makromolekul seperti karet. Keragaman struktur belerang terkatensi juga terlihat dalam struktur kation atau anion poli belerang yang dihasilkan dari reaksi redoks spesi yang terkatensi.



Gambar 4.18 Struktur S<sub>5</sub><sup>2-</sup>, S<sub>8</sub>, dan S<sub>8</sub><sup>2+</sup>.

Selenium dipercaya memiliki enam isotop. <sup>80</sup>Se (49.7%) adalah yang paling melimpah dan <sup>77</sup>Se, dengan spin  $I = 1/2$  sangat bermanfaat dalam NMR. Keakuratan massa atom selenium,  $78.96 \pm 0.03$ , terbatas pada tempat dua desimal karena perubahan komposisi isotopnya. Di antara berbagai alotrop selenium, yang disebut dengan selenium merah adalah molekul Se<sub>8</sub> dengan struktur mirip mahkota dan melarut dalam CS<sub>2</sub>. Selenium abu-abu metalik berstruktur polimer heliks. Selenium hitam, dengan struktur polimer yang rumit, juga melimpah.

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

#### b Kation dan anion poliatom khalkogen

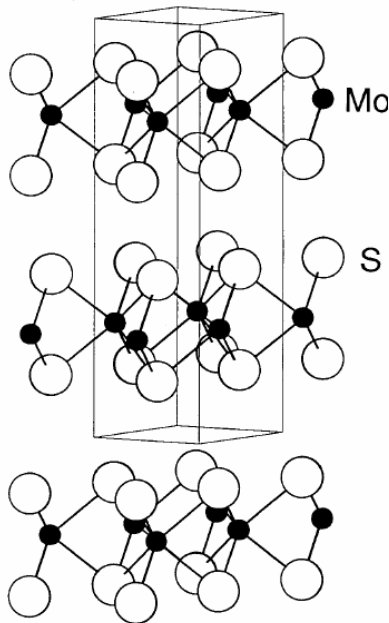
Telah lama dikenali larutan unsur khalkogen dalam asam sulfat menunjukkan warna biru, merah dan kuning yang cantik, kini spesi polikation yang memberikan warna ini, S<sub>4</sub><sup>2+</sup>, S<sub>6</sub><sup>4+</sup>, S<sub>4</sub><sup>2+</sup>, S<sub>8</sub><sup>2+</sup>, S<sub>10</sub><sup>2+</sup>, S<sub>19</sub><sup>2+</sup> atau spesi atom-atom khalkogen lain, telah diisolasi dengan reaksi dengan AsF<sub>5</sub>, *dsb.* dan strukturnya telah ditentukan. Misalnya, tidak seperti S<sub>8</sub> yang netral, S<sub>8</sub><sup>2+</sup> mempunyai struktur siklik dan memiliki interaksi kopleng lemah antara dua atom belerang trans anular (Gambar 4.18).

Di pihak lain, garam logam alkali Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, dan garam logam alkali tanah BaS<sub>3</sub>, garam logam transisi [Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, kompleks anion polisulfida S<sub>x</sub><sup>2-</sup> ( $x = 1-6$ ) Cp<sub>2</sub>W(S<sub>4</sub>), *dsb.* dengan atom belerang saling terikat telah disintesis dan strukturnya telah ditentukan. Sebagaimana telah jelas belerang membentuk molekul S<sub>8</sub>, belerang tidak seperti oksigen, cenderung membentuk katenasi. Oleh karena itu pembentukan ion polisulfida, dengan banyak atom belerang terikat, mungkin terjadi, dan berbagai polisulfan H<sub>2</sub>S<sub>x</sub> ( $x=2-8$ ) telah disintesis.

c Sulfida logam

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

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

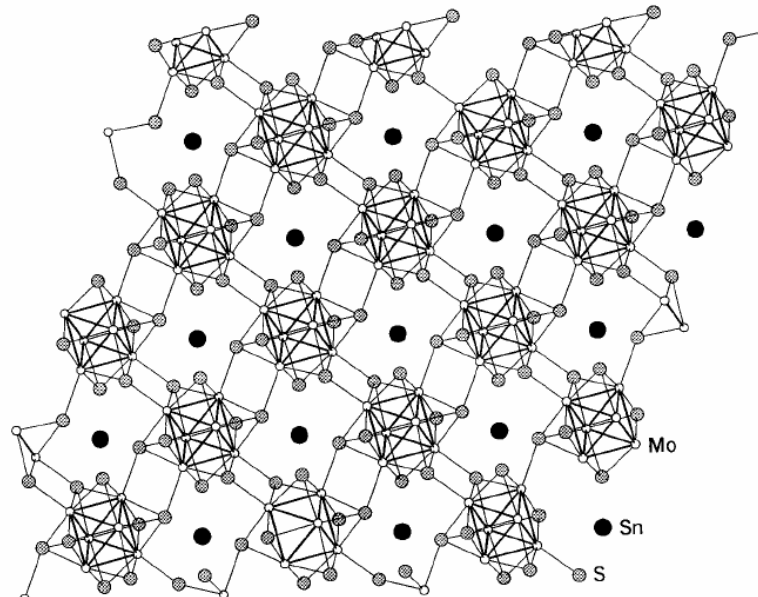


Gambar 4.19 Struktur  $MoS_2$ .

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

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

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



Gambar 4.20 Struktur  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ .

## 4.5 Halogen dan halida

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

Tabel 4.6 Sifat halogen

	energi ionisasi (kJ mol <sup>-1</sup> )	Keelektronegativan $\chi_P$	Jari-jari ion r(X <sup>-</sup> ) (pm)
F	1680.6	3.98	133
Cl	1255.7	3.16	181
Br	1142.7	2.96	196
I	1008.7	2.66	220

Tabel 4.7 Sifat molekul halogen

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

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

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

#### a Produksi halogen

Fluorin memiliki potensial reduksi tertinggi ( $E = +2.87$  V) dan kekuatan oksidasi tertinggi di antara molekul halogen. Fluorin juga merupakan unsur non logam yang paling reaktif. Karena air akan dioksidasi oleh F<sub>2</sub> pada potensial yang jauh lebih rendah (+1.23 V) gas fluorin tidak dapat dihasilkan dengan elektrolisis larutan dalam air senyawa fluorin. Karena itu, diperlukan waktu

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

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

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

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

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

### **Anomali fluorin.**

Fluorin molekular memiliki titik didih yang sangat rendah. Hal ini karena kesukaran polarisasinya akibat elektronnya ditarik dengan kuat ke inti atom fluorin. Karena keelektronegativan fluorin sangat besar ( $\chi=3.98$ ) dan elektron bergeser ke F, keasaman yang tinggi akan dihasilkan pada atom yang terikat pada F. Karena jari-jari ionik  $\text{F}^-$  yang kecil, bilangan oksidasi yang tinggi distabilkan, dan oleh karena itu senyawa dengan bilangan oksidasi rendah seperti  $\text{CuF}$  tidak dikenal, tidak seperti senyawa seperti  $\text{IF}_7$  dan  $\text{PtF}_6$ .

**Pseudohalogen** Karena ion sianida  $\text{CN}^-$ , ion azida  $\text{N}_3^-$  dan ion tiosianat,  $\text{SCN}^-$ , dsb. membentuk senyawa yang mirip dengan yang dibentuk ion halida, ion-ion tersebut disebut dengan **ion pseudohalida**. Ion pseudohalida membentuk molekul pseudohalogen seperti sianogen  $(\text{CN})_2$ , hidrogen sianida HCN, natrium tiosianat NaSCN, dsb. Pengubahan kecil efek sterik dan elektronik yang tidak mungkin dilakukan hanya dengan ion halida membuat pseudohalogen sangat bermanfaat dalam kimia kompleks logam transisi.

**Polihalogen.** Selain molekul halogen biasa, molekul polihalogen dan halogen campuran seperti BrCl, IBr, ICl, ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub> dsb juga ada. Anion dan kation polihalogen seperti I<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sub>5</sub><sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>+</sup>, dan I<sub>5</sub><sup>+</sup>, juga dikenal.

b Senyawa oksigen

Walaupun dikenal banyak oksida biner halogen (terdiri hanya atas halogen dan oksigen), sebagian besar senyawa ini tidak stabil. Oksigen difluorida OF<sub>2</sub> merupakan senyawa oksida biner halogen yang paling stabil. Senyawa ini adalah bahan fluorinasi yang sangat kuat dan dapat menghasilkan plutonium heksafluorida PuF<sub>6</sub> dari logam plutonium. Sementara oksigen khlorida, Cl<sub>2</sub>O, digunakan untuk memutihkan pulp dan pemurnian air. Senyawa ini dihasilkan *in situ* dari ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, karena tidak stabil.

Asam hipokhlorit, HClO, asam khlorit, HClO<sub>2</sub>, asam khlorat, HClO<sub>3</sub>, dan asam perkhlorat, HClO<sub>4</sub> adalah asam okso khlorin dan khususnya asam perkhlorat adalah bahan pengoksidasi kuat sekaligus asam kuat. Walaupun asam dan ion analog dari halogen lain telah dikenal lama, BrO<sub>4</sub><sup>-</sup> baru disintesis tahun 1968. Sekali telah disintesis ion ini tidak kurang stabil dibandingkan ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> atau IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, menyebabkan orang heran mengapa tidak disintesis orang sebelumnya. Walaupun ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> sering digunakan untuk mengkristalkan kompleks logam transisi, bahan ini eksplosif dan harus ditangani dengan hati-hati.

c Halida non logam

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

Tabel 4.8 Khlorida dan flourida khas non logam.

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

Boron trifluorida, BF<sub>3</sub>, adalah gas tak berwarna (mp -127 °C dan bp -100 °C) yang memiliki bau mengiritasi dan beracun. Boron trifluorida digunakan sebagai katalis untuk reaksi jenis Friedel-Crafts. BF<sub>3</sub> juga digunakan sebagai katalis untuk polimerisasi kationik. BF<sub>3</sub> berada di fasa gas sebagai molekul monomer triangular dan membentuk aduk (*adduct* ikatan koordinasi) dengan basa Lewis amonia, amina, eter, fosfin, dsb. sebab sifat asam Lewisnya yang kuat. Aduk dietiler, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O:BF<sub>3</sub>, adalah cairan yang dapat didistilasi dan digunakan sebagai reagen biasa. Aduk ini merupakan reaktan untuk preparasi diboran, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Tetrafluoroborat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, adalah anion tetrahedral yang dibentuk sebagai aduk BF<sub>3</sub> dengan garam logam alkali, garam perak dan NOBF<sub>4</sub> serta asam bebas HBF<sub>4</sub> mengandung anion ini. Karena kemampuan koodinasinya lemah, anion ini digunakan untuk kristalisasi kompleks kation logam transisi sebagai ion lawan seperti ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. AgBF<sub>4</sub> dan NOBF<sub>4</sub> juga bermanfaat sebagai bahan pengoksidasi 1-e kompleks.

**Tetrakhlorosilan**, SiCl<sub>4</sub>, adalah cairan tak berwarna (mp -70 °C dan bp 57.6 °C). Senyawa ini berupa molekul tetrahedral reguler, dan bereaksi secara hebat dengan air membentuk asam silisik dan asam khlorida. Senyawa ini sangat bermanfaat sebagai bahan baku produksi silikon murni, senyawa silikon organik dan silikone (*silicone*).

**Fosfor trifluorida**, PF<sub>3</sub>, adalah gas tak berwarna, tak berbau, dan sangat beracun (mp -151.5 °C dan bp -101.8 °C). Molekulnya berbentuk piramida segitiga. Karena senyawa ini penarik elektron seperti CO, PF<sub>3</sub> dapat menjadi ligan dan membentuk kompleks logam yang analog dengan kompleks logam karbonil.

**Fosfor pentaklorida**,  $\text{PCl}_5$ , adalah zat kristalin tak berwarna (tersublimasi tetapi terdekomposisi pada  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ). Molekulnya berbentuk trigonal bipiramid dalam wujud gas, tetapi dalam kristal berupa pasangan ion  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$  pada fasa padat. Walaupun senyawa ini bereaksi hebat dengan air dan menjadi asam fosfat dan asam klorida,  $\text{PCl}_5$  larut dalam  $\text{CS}_2$  dan  $\text{CCl}_4$ .  $\text{PCl}_5$  sangat bermanfaat untuk klorinasi senyawa organik.

**Arsen pentafluorida**,  $\text{AsF}_5$ , adalah gas tak berwarna (mp  $-79.8\text{ }^\circ\text{C}$  dan bp  $-52.9\text{ }^\circ\text{C}$ ). Molekulnya adalah trigonal bipiramida. Walaupun senyawa ini terhidrolisis, senyawa ini larut dalam pelarut organik.  $\text{AsF}_5$  adalah penangkap elektron yang kuat, senyawa ini dapat membentuk kompleks donor-akseptor dengan donor elektron.

**Belerang heksafluorida**,  $\text{SF}_6$ , adalah gas tak berwarna dan tak berbau (mp.  $-50.8\text{ }^\circ\text{C}$  dan titik sublimasi  $-63.8\text{ }^\circ\text{C}$ ). Molekulnya berbentuk oktahedral.  $\text{SF}_6$  secara kimia tidak stabil dan sukar larut dalam air. Karena  $\text{SF}_6$  memiliki sifat penahan panas yang istimewa, tidak mudah terbakar dan tahan korosi,  $\text{SF}_6$  digunakan sebagai insulator tegangan tinggi.

**Belerang klorida**,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , adalah cairan berwarna oranye (mp  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  dan bp  $138\text{ }^\circ\text{C}$ ). Mempunyai struktur yang sama dengan hidrogen peroksida. Mudah larut dalam pelarut organik.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sebagai senyawa anorganik industri, digunakan dalam skala besar untuk vulkanisasi karet, dsb.

d Halida logam

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

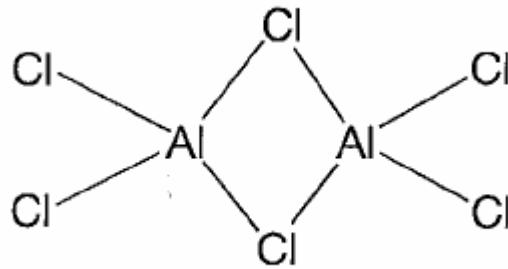
Tabel 4.9 Fluorida dan Klorida khas logam transisi.

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

### Halida molekular

**Merkuri(II) klorida**, HgCl<sub>2</sub>. HgCl<sub>2</sub> adalah kristal tak berwarna larut dalam air dan etanol. HgCl<sub>2</sub> adalah molekul lurus triatomik dalam fasa bebasnya. Namun, selain dua atom khlorin, empat khlorin dari molekul di dekatnya menempati koordinasi dan merkuri menjadi heksakoordinat dalam keadaan kristalin. Senyawa ini sangat toksik dan digunakan untuk mengawetkan kayu, dsb.

**Aluminum trikhlorida**, AlCl<sub>3</sub>. Kristal tak berwarna (mp 190 °C (2.5 atm) dan bp. 183 °C) yang tersublimasi bila dipanaskan. AlCl<sub>3</sub> melarut dalam etanol dan eter. AlCl<sub>3</sub> adalah asam Lewis dan membentuk aduk dengan berbagai basa. AlCl<sub>3</sub> dalam cairan dan gas terdiri atas molekul yang berupa dimer aluminum tetrakoordinasi dengan jembatan khlorin (Gambar 4.21), dan berstruktur lamelar bila kristalin. AlCl<sub>3</sub> digunakan dalam katalis asam Lewis Friedel Craft, dsb.



Gambar 4.21 Struktur aluminum klorida.

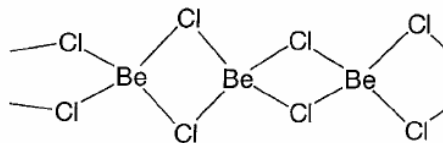
**Timah (IV) klorida**, cairan tak berwarna (mp  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan bp  $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dalam fasa gas berupa molekul tetrahedral.

**Titanium (IV) klorida**,  $\text{TiCl}_4$ . Cairan tak berwarna (mp  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan bp  $136.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Molekul gasnya adalah tetrahedral mirip timah(IV) klorida.  $\text{TiCl}_4$  digunakan sebagai komponen katalis Ziegler Natta.

#### Halida mirip rantai

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

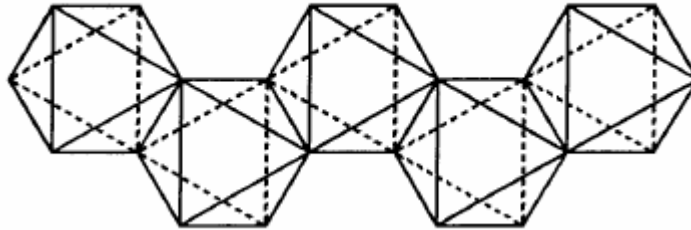
**Berilium klorida**,  $\text{BeCl}_2$ . Kristal tak berwarna (mp  $405\text{ }^{\circ}\text{C}$  dan bp  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Menyerap air dan larut dalam air dan etanol. Berilium tetrakoordinat membentuk rantai 1 dimensi melalui jembatan klorin (Gambar 4.22). Dalam fasa gas, merupakan molekul berbentuk lurus berkoordinasi dua.  $\text{BeCl}_2$  adalah asam Lewis dan digunakan sebagai katalis reaksi Friedel-Crafts.



Gambar 4.22 Struktur berilium klorida.

**Paladium khlorida**,  $\text{PdCl}_2$  adalah padatan merah. Dalam tipe  $\alpha$ , atom paladium yang berkoordinasi empat membentuk rantai 1-dimensi dengan jembatan ganda khlorin. Dihidratnya menyerap air dan larut dalam air, etanol, aseton, dsb. Bila  $\text{PdCl}_2$  dilarutkan dalam asam khlorida, akan terbentuk  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  berkoordinasi empat bujur sangkar.  $\text{PdCl}_2$  digunakan dalam katalis proses Wacker, yang merupakan proses oksidasi olefin, juga sebagai katalis dalam berbagai reaksi organik.

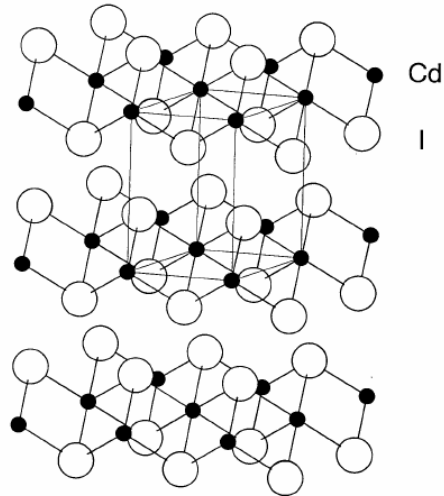
**Zirkonium(IV) tetrakhlorida**,  $\text{ZrCl}_4$ . Kristal tak berwarna (tersublimasi di atas  $331\text{ }^\circ\text{C}$ ). Zirkonium berkoordinasi oktahedral dan membentuk rantai zig zag jembatan melalui jembatan khlorin (Gambar 4.23). Senyawa ini bersifat higroskopik dan larut dalam air, etanol, dsb.  $\text{ZrCl}_4$  digunakan sebagai katalis Friedel-Crafts dan sebagai komponen katalis polimerisasi olefin.



Gambar 4.23 struktur zirkonium (IV) khlorida.

### Halida berlapis

**Kadmium iodida**,  $\text{CdI}_2$ , kristal tak berwarna (mp  $388\text{ }^\circ\text{C}$  dan bp  $787^\circ\text{C}$ ).  $\text{CdI}_2$  mempunyai struktur  $\text{CdI}_2$  dengan lapisan yang terdiri atas oktahedral  $\text{CdI}_6$  menggunakan bersama sisinya (Gambar 4.24). Dalam fasa gas,  $\text{CdI}_2$  membentuk molekul triatomik lurus.  $\text{CdI}_2$  larut dalam air, etanol, aseton, dsb.



Gambar 4.24 Struktur  $\text{CdI}_2$ .

**Kobal(II) khlorida**,  $\text{CoCl}_2$ . Kristal biru (mp 735 °C dan mp 1049 °C) memiliki struktur  $\text{CdCl}_2$ .  $\text{CoCl}_2$  bersifat higroskopik dan menjadi merah muda bila mengabsorpsi air.  $\text{CoCl}_2$  juga larut dalam etanol dan aseton. Heksahidratnya berwarna merah dan merupakan senyawa koordinasi dengan air merupakan ligan.

**Besi (II)khlorida**,  $\text{FeCl}_2$ , kristal kuning kehijauan (mp 670-674 °C). Memiliki struktur kadmium khlorida, dan larut dalam air dan etanol. Hidratnya, yang terkoordinasi dengan sejumlah air (6, 4, 2), didapatkan dari larutan  $\text{FeCl}_2$  dalam asam khlorida.

**Besi(III)khlorida**,  $\text{FeCl}_3$ , kristal coklat tua (mp 306 °C dan menyublim).  $\text{FeCl}_3$  memiliki struktur lamelar dengan besi berkoordinasi secara tetrahedral dengan enam ligan klorin. Dalam fasa gas,  $\text{FeCl}_3$  memiliki struktur dimer yang berjembatan klorin mirip dengan aluminium khlorida.

### Struktur 3-dimensi

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

**Cesium klorida**,  $\text{CsCl}$ . Padatan kristal tak berwarna (mp 645 °C, bp 1300 °C). Walaupun memiliki struktur  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsCl}$  akan berubah menjadi struktur  $\text{NaCl}$  pada 445 °C. Dalam fasa gas,  $\text{CsCl}$  adalah molekul dwiatom.

**Tembaga (I) klorida**,  $\text{CuCl}$ . Kristal tak berwarna (mp 430 °C dan bp 1490 °C), berstruktur  $\text{ZnS}$  dan empat klorin terkoordinasi dengan tembaga membentuk tetrahedral.

**Kalsium klorida**,  $\text{CaCl}_2$ . Kristal tak berwarna (mp 772 °C dan bp di atas 1600 °C).  $\text{CaCl}_2$  berstruktur rutil terdistorsi dan kalsium dikelilingi oleh enam klorin dalam koordinasi oktahedral.  $\text{CaCl}_2$  larut dalam air, etanol, dan aseton.  $\text{CaCl}_2$  menyerap air dan digunakan sebagai desikan. Dikenal hidratnya dengan 1, 2, 4, atau 6 molekul air terkoordinasi.

**Kalsium fluorida**,  $\text{CaF}_2$ . Kristal tak berwarna (mp 1418 °C dan bp 2500 °C), memiliki struktur fluorit, merupakan bahan baku paling penting senyawa flourin. Kristal tunggal dengan kualitas yang baik digunakan dalam prisma spektrometer dan lensa fotografi.

**Kromium(II) klorida**,  $\text{CrCl}_2$ . Kristal tak berwarna (mp 820 °C dan menyublim), berstruktur rutil terdistorsi, melarut dengan baik di air menghasilkan larutan berwarna biru.

**Kromium(III) klorida**,  $\text{CrCl}_3$ . Kristal merah jingga (mp. 115 °C dan terdekomposisi pada 1300 °C). Ion  $\text{Cr}^{3+}$  menempati dua pertiga lubang oktahedral secara bergantian dalam lapisan hvp  $\text{Cl}$ .  $\text{CrCl}_3$  tidak larut dalam air, etanol dan aseton.

**Latihan 4.6** Mengapa padatan halida logam melarut dalam air?

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

## 4.6 Gas mulia dan senyawanya

### a Gas mulia

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

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

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

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

#### b Senyawa gas mulia

Xenon, Xe, bereaksi dengan unsur yang paling elektronegatif, misalnya fluorin, oksigen, dan klorin dan dengan senyawa yang mengandung unsur-unsur ini, misalnya platinum fluorida,  $\text{PtF}_6$ . Walaupun senyawa xenon pertama dilaporkan tahun 1962 sebagai  $\text{XePtF}_6$ , penemunya N. Bartlett, kemudian mengoreksinya sebagai campuran senyawa  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_x$  ( $x=1-2$ ). Bila campuran senyawa ini dicampurkan dengan gas fluorin dan diberi panas atau cahaya, fluorida  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ , dan  $\text{XeF}_6$  akan dihasilkan.  $\text{XeF}_2$  berstruktur bengkok,  $\text{XeF}_4$  bujur sangkar, dan  $\text{XeF}_6$  oktahedral terdistorsi. Walaupun preparasi senyawa ini cukup sederhana, namun sukar untuk mengisolasi senyawa murninya, khususnya  $\text{XeF}_4$ .

Hidrolisis fluorida-fluorida ini akan membentuk oksida.  $\text{XeO}_3$  adalah senyawa yang sangat eksplosif. Walaupun  $\text{XeO}_3$  stabil dalam larutan, larutannya adalah oksidator sangat kuat. Tetraoksida  $\text{XeO}_4$  adalah senyawa xenon yang paling mudah menguap.  $M[\text{XeF}_8]$  (M adalah Rb dan Cs) sangat stabil tidak terdekomposisi bahkan dipanaskan hingga 400 °C sekalipun. Jadi,

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

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

### Penemuan gas mulia

H. Bartlett mempelajari sifat platina fluorida  $\text{PtF}_6$  tahun 1960-an, dan mensintesis  $\text{O}_2\text{PtF}_6$ . Penemuan ini sangat fenomenal dalam kimia anorganik karena percobaan dengan yang analog dengan xenon, yang memiliki energi ionisasi ( $1170 \text{ kJmol}^{-1}$ ) cukup dekat dengan energi ionisasi  $\text{O}_2$  ( $1180 \text{ kJmol}^{-1}$ ), menghasilkan penemuan dramatis, yakni senyawa  $\text{XePtF}_6$ .

Senyawa gas mulia belum pernah dipreparasi sebelum laporan ini, walaupun berbagai usaha telah dilakukan demikian gas mulia ditemukan. W. Ramsay mengisolasi gas mulia dan menambahkan golongan baru dalam tabel periodik di akhir abad ke-19. Di tahun 1894, F. F. H. Moisson, yang terkenal dengan isolasi  $\text{F}_2$ , mereaksikan  $100 \text{ cm}^3$  argon yang diberikan oleh Ramsay dengan gas fluorin dengan menggunakan loncatan listrik tetapi gagal mempreparasi argon fluorida. Di awal abad ini, A. von Antropoff melaporkan sintesis senyawa kripton  $\text{KrCl}_2$ , tetapi belakangan diketahui ia melakukan kesalahan.

L. Pauling telah meramalkan keberadaan  $\text{KrF}_6$ ,  $\text{XeF}_6$ , dan  $\text{H}_4\text{XeO}_6$ , dan mengantisipasi sintesisnya. Di tahun 1932, seorang *fellow* riset, A. L. Kaye, di laboratoriumnya D. M. L. Yost di Caltech, tempat Pauling juga bekerja, berusaha mempreparasi senyawa gas mulia. Walaupun preparasi yang dilakukannya rumit dan penuh semangat, usaha untuk mempreparasi senyawa xenon dengan mengalirkan arus lucutan melalui campuran gas xenon, fluorin, atau khlorin tidak berhasil. Pauling, dikabarkan setelah kegagalan itu, tidak berminat lagi dalam studi senyawa gas mulia.

Walaupun R. Hoppe dari Jerman memprediksikan dengan pertimbangan teoritik bahwa senyawa  $\text{XeF}_2$  dan  $\text{XeF}_4$  bakal ada, jauh sebelum penemuan Bartlett, ia sendiri melakukan sintesis setelah mengetahui penemuan Bartlett. Sekali suatu senyawa jenis tertentu telah dipreparasi, senyawa analognya dipreparasi satu demi satu. Ini juga umum dalam kimia sintetik di masa-masa selanjutnya, dan sekali lagi ini menunjukkan pentingnya penemuan pertama.

Soal

4.1 Tuliskan persamaan setimbang preparasi diboran.

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