

## 5 Kimia Logam Golongan Utama

Logam menunjukkan kilap, konduktor panas dan listrik yang baik, mudah dibentuk dan duktil. Sifat-sifat seperti ini khas logam, walaupun definisi atom logam dan ion tidak sederhana. Unsur logam membentuk oksida basa, hidroksida dalam bilangan oksidasi +1 atau +2 dan menjadi kation. Semua unsur transisi adalah logam, sementara golongan utama diklasifikasikan atas logam dan non logam. Germanium dan polonium dapat dimasukkan sebagai logam. Boron, silikon, germanium, arsen, antimon, selenium, dan telurium menunjukkan sedikit ciri logam dan unsur-unsur ini sering disebut metaloid.

### 5.1 Logam golongan 1

Golongan 1 disebut juga **logam alkali**. Logam alkali melimpah dalam mineral dan di air laut. Khususnya, natrium, Na, di kerak bumi adalah keempat setelah Al, Fe, dan Ca. Walaupun keberadaan ion natrium dan kalium telah dikenali sejak lama, sejumlah usaha untuk mengisolasi logam ini dari larutan air garamnya gagal sebab kereaktifannya yang tinggi pada air. Kalium (1807) dan tidak lama setelahnya natrium diisolasi dengan mengelektrolisis garam leleh KOH atau NaOH oleh H. Davy di abad ke-19. Litium Li ditemukan sebagai unsur baru di tahun 1817, dan Davy segera setelah itu mengisolasinya dari  $\text{Li}_2\text{O}$  dengan elektrolisis. Rubidium, Rb dan Cesium, Cs, ditemukan sebagai unsur baru dengan teknik spektroskopi tahun 1861. Fransium, Fr, ditemukan dengan menggunakan teknik radiokimia tahun 1939, kelimpahan alaminya sangat rendah.

Tabel 5.1 sifat-sifat logam golongan 1.

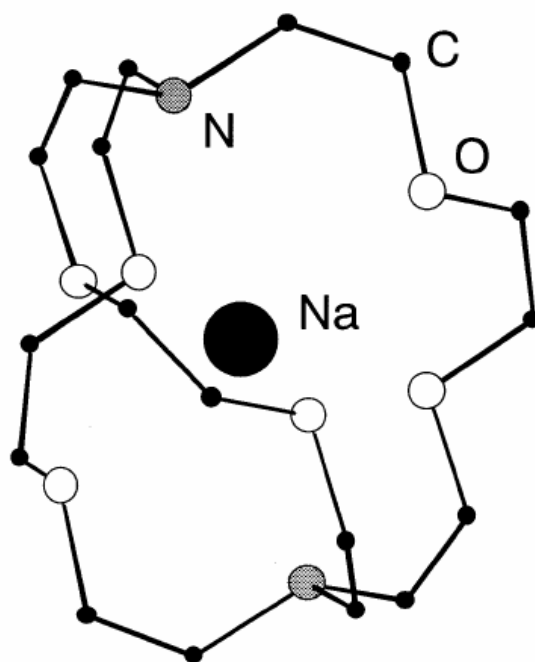
|    | mp<br>(°C) | bp<br>(°C) | d(20 °C)<br>(g cm <sup>-3</sup> ) | E <sup>0</sup> (V)<br>M <sup>+</sup> +e <sup>-</sup> | I<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|----|------------|------------|-----------------------------------|--|------------------------------|
| Li | 181        | 1342       | 0.534                             | -3.04  | 520                          |
| Na | 98         | 883        | 0.968                             | -2.71  | 496                          |
| K  | 63         | 759        | 0.856                             | -2.93  | 419                          |
| Rb | 39         | 688        | 1.532                             | -2.98  | 403                          |
| Cs | 28         | 671        | 1.90                              | -3.03  | 376                          |

Terlihat di Tabel 5.1, titik leleh, titik didih dan kerapatan logam alkali rendah dan logam-logam itu sangat lunak. Karena kulit elektron terluarnya hanya mengandung satu elektron *s*, energi ionisasi logam-logam ini sangat rendah, dan kation mono logam alkali terbentuk dengan mudah. Analisis

kualitatif logam alkali dapat dilakukan dengan uji nyala dengan menggunakan garis luminisensinya yang khas. Khususnya garis-D oranye dari Natrium digunakan dalam lampu natrium. Logam alkali dioksidasi oleh air dan akan melepaskan gas hidrogen karena rendahnya potensial reduksi logam-logam tersebut. Logam alkali yang lebih berat dari litium bereaksi hebat dengan air, oleh karena itu harus ditangani dengan sangat hati-hati.

**Latihan 5.1** Deskripsikan kereaktifan logam alkali dalam air.

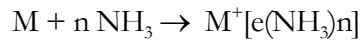
[Jawab] Kereaktifan litium terendah, natrium bereaksi dengan hebat, kalium, rubidium, dan cesium bereaksi disertai ledakan.



Gambar 5.1 Struktur Na(kript).

Logam alkali juga aktif pada oksigen atau halogen. Karena logam alkali adalah reduktor kuat, logam-logam ini juga digunakan untuk sebagai reduktor. Karena keaktifannya yang tinggi pada halogen, logam alkali penting dalam sintesis organik dan anorganik yang menghasilkan halida logam alkali sebagai hasil reaksi kondensasi dan metatesis. Walaupun biasanya sukar untuk melarutkan logam dalam pelarut untuk menghasilkan dispersi atomik, logam alkali dapat didispersikan dalam larutan amonia, amalgam, dan sebagai kriptan (Gambar 5.1), naftalen, atau kompleks benzofenon ( $C_6H_5)_2CO$ . Amonia mendidih pada  $-33.35\text{ }^\circ\text{C}$  tetapi amonia cair dapat

ditangani dengan cukup mudah. Logam alkali larut dengan baik di amonia cair dan larutan encernya berwarna biru. Larutan pekat logam alkali dalam amonia bewarna perunggu. Logam alkali dapat direkoveri bila amonianya diuapkan dari larutan logamnya. Larutan logam alkali menunjukkan warna yang sama tidak bergantung logam yang dilarutkan, karena warnanya berasal dari elektron yang terlarut. Jadi, proses pelarutan disertai dengan pemisahan atom logam menjadi ion logam alkali dan elektron yang tersolvasi dalam amonia, menurut persamaan



Larutan logam alkali dalam amonia bersifat konduktif dan paramagnetik. Larutan yang sangat kuat daya reduksinya ini digunakan untuk reaksi reduksi khusus atau sintesis kompleks logam dan polihalida.

## 5.2 Logam golongan 2

Logam golongan 2 dari berilium Be, sampai radium, Ra, disebut juga logam-logam **alkali tanah** (Tabel 5.2). Berilium merupakan komponen beril atau emeral. Emerald adalah mineral yang mengandung 2% Cr, dalam beril,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Logam berilium berwarna putih keperakan dan digunakan dalam paduan khusus dan untuk jendela dalam tabung sinar-X, atau sebagai moderator dalam reaktor nuklir, dsb. Senyawa  $\text{Be}^{2+}$  mirip dengan senyawa  $\text{Mg}^{2+}$  atau  $\text{Al}^{3+}$ . Karena berilium sangat beracun, berilium harus ditangani dengan sangat hati-hati.

Tabel 5.2 Sifat-sifat unsur golongan 2.

|    | mp<br>(°C) | bp<br>(°C) | $d(20^\circ\text{C})$<br>(g cm <sup>-3</sup> ) | $E^0(\text{V})$<br>$M^{2+} + 2e^-$ | $I$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |       |
|----|------------|------------|--|------------------------------------|-----------------------------|-------|
|    |            |            |  |                                    | pertama                     | kedua |
| Be | 1287       | 2471       | 1.85   | -1.85                              | 899                         | 1757  |
| Mg | 650        | 1090       | 1.74   | -2.37                              | 737                         | 1450  |
| Ca | 842        | 1484       | 1.55   | -2.87                              | 590                         | 1145  |
| Sr | 777        | 1382       | 2.63   | -2.90                              | 549                         | 1064  |
| Ba | 727        | 1897       | 3.62   | -2.91                              | 503                         | 965   |
| Ra | 700        |            | 5.5  | -2.82                              | 509                         | 975   |

Magnesium, Mg, terutama diproduksi sebagai karbonat, sulfat, dan silikat, dan kelimpahannya di antara natrium dan kalsium. Magnesium diproduksi dengan elektrolisis garam leleh magnesium

khlorida,  $MgCl_2$ , atau reaksi dolomit,  $CaMg(CO_3)_2$ , dengan paduan ferosilikon  $FeSi$ . Logam magnesium bewarna putih keperakan dan permukaannya dioksidasi di udara. Pada suhu tinggi magnesium terbakar di udara dan bereaksi dengan nitrogen menghasilkan nitrida,  $Mg_3N_2$ . Logam magnesium terbakar dengan nyala yang sangat terang dan sampai saat ini masih digunakan sebagai lampu *blitz*. Paduannya dengan aluminium bersifat ringan dan kuat dan digunakan sebagai bahan struktural dalam mobil dan pesawat.  $Mg^{2+}$  merupakan ion pusat dalam cincin porfirin dalam khlorofil, dan memainkan peran dalam fotosintesis. Reagen Grignard,  $RMgX$ , yang disintesis kimiawan Perancis F. A. V. Grignard tahun 1900, adalah senyawa organologam khas logam golongan utama dan digunakan dengan luas dalam reaksi Grignard. Reagen yang penting ini dihadiahi Nobel (1912), dan sangat bermanfaat tidak hanya untuk reaksi organik tetapi juga untuk konversi halida logam menjadi senyawa organologam.

Kalsium ada dalam silikat, karbonat, sulfat, fosfat, fluorit, dsb. Kalsium bewarna putih keperakan dan merupakan logam yang lunak diproduksi dengan elektrolisis garam kalsium khlorida,  $CaCl_2$ , leleh.

Kapur tohor,  $CaO$ , diproduksi dengan kalsinasi batu pualam,  $CaCO_3$ , pada 950-1100 °C. Jumlah produksi kapur tohor menempati ranking kedua produksi bahan kimia anorganik setelah asam sulfat. Kalsium hidroksida,  $Ca(OH)_2$ , juga disebut kapur mati. Kalsium karbonat adalah komponen utama pualam dan pualam digunakan dalam produksi semen. Gypsum adalah dihidrat kalsium sulfat  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  dan didapatkan dalam jumlah besar sebagai produk samping desulfurisasi gas, dan digunakan sebagai bahan bangunan, dsb.

Walaupun kalsium tidak penting baik dalam larutan dalam air maupun dalam kimia organologam dalam pelarut organik, unsur ini memerankan peran kunci dalam organisme hidup. Tidak hanya sebagai bahan struktural tulang dan gigi, ion kalsium juga memiliki berbagai fungsi biologis, seperti transfer aksi hormon, kontraksi otot, komunikasi syaraf, stabilisasi protein, dan pembekuan darah.

Stronsium adalah logam lunak dengan warna putih keperakan. Permukaannya dioksidasi oleh udara pada suhu kamar, dan menjadi oksidanya,  $SrO$ , dan nitridanya,  $Sr_3N_2$ , pada suhu tinggi. Walaupun kerak bumi relatif tinggi kandungan stronsiumnya, unsur ini belum dipelajari dengan luas dan aplikasinya agak terbatas. Ada empat isotop Sr, dan  $^{88}Sr$  (82.58 %) adalah yang paling melimpah. Karena isotop artifisial  $^{90}Sr$  didapat dengan murah dalam reaksi inti, isotop ini

digunakan sebagai sumber partikel  $\beta$ , dan sebagai perunut radioaktif. Namun, isotop ini, dan juga  $^{137}\text{Cs}$ , memiliki waktu paruh yang panjang (28.8 tahun) dan keduanya ada dalam sisa-sisa radioaktif yang menyertai uji ledakan nuklir.

Kimia barium, Ba, tidak luar biasa, tetapi  $\text{BaSO}_4$  digunakan sebagai media kontras untuk diagnostik sinar-X perut sebab senyawa ini tidak larut dalam asam klorida. Ion  $\text{Ba}^{2+}$  sangat beracun dan larut dalam air yang mengandung ion ini harus ditangani dengan ekstra hati-hati.

Walaupun radium, Ra, ada dalam bijih uranium, kandungannya hanya  $10^{-6}$  kali kandungan uranium. Tuan dan Nyonya Curie telah mengisolasi sejumlah kecil uranium klorida dari berton-ton pitblenda di tahun 1898. Unsur uranium diisolasi oleh Curie melalui anamalgamnya. Walaupun radium memiliki nilai historis penting dalam radiokimia, kini radium tidak digunakan lagi sebagai sumber radiasi.

**Latihan 5.2** Tunjukkan contoh senyawa organologam golongan utama yang sering digunakan dalam sintesis.

[Jawab] Butil litium,  $\text{LiBu}$ , reagen Grignard,  $\text{RMgBr}$ , trietilaluminium,  $\text{AlEt}_3$ , dan dietil zink  $\text{ZnEt}_2$ .

### 5.3 Logam golongan 12

Sulfida logam golongan 12 (zink, kadmium, merkuri) merupakan bahan baku dalam metalurgi. Logam-logam ini terletak persis setelah logam transisi tapi tidak berkelakuan seperti logam transisi karena orbitalnya  $d$ -nya penuh, Tabel 5.3, dan zink dan kadmium menunjukkan sifat kereaktifan pertengahan antara keras dan lunak seperti magnesium. Merkuri adalah logam lunak dan merupakan cairan, cenderung terikat pada fosfor atau belerang. Merkuri membentuk senyawa monovalen atau divalen tetapi monovalen merkuri sebenarnya adalah  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Ion ini mengandung ikatan Hg-Hg, dan merkurnya berkatenasasi lebih lanjut menghasilkan misalnya  $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ .

Kadmium dan merkuri bersifat racun, khususnya senyawa merkuri dan kadmium organik sangat beracun dan harus ditangani dengan sangat hati-hati.

Tabel 5.3 Sifat-sifat unsur golongan 12.

|    | mp                   | bp                   | $d(25\text{ }^\circ\text{C})$ | $E^0(\text{V})$             | $I(\text{kJ mol}^{-1})$ |       |        |
|----|----------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------|--------|
|    | ( $^\circ\text{C}$ ) | ( $^\circ\text{C}$ ) | ( $\text{g cm}^{-3}$ )        | $\text{M}^{2+}+2\text{e}^-$ | pertama                 | kedua | ketiga |
| Zn | 420                  | 907                  | 7.14                          | -0.76                       | 906                     | 1733  | 3831   |
| Cd | 321                  | 767                  | 8.65                          | -0.40                       | 877                     | 1631  | 3644   |
| Hg | -38.8                | 357                  | 13.5                          | 0.85                        | 1007                    | 1809  | 3300   |

## 5.4 Logam golongan 13

Aluminum, Al, merupakan anggota golongan 13 (Tabel 5.4) berada sebagai aluminosilikat di kerak bumi dan lebih melimpah daripada besi. Mineral aluminum yang paling penting dalam metalurgi adalah bauksit,  $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  ( $0 < x < 1$ ). Walaupun Al adalah logam mulia yang mahal di abad ke-19, harganya jatuh bebas setelah dapat diproduksi dengan jumlah besar dengan elektrolisis alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yang dilelehkan dalam krolit,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Namun, karena produksinya memerlukan sejumlah besar energi listrik, metalurgi aluminum hanya ekonomis di negara dengan harga energi listrik yang rendah. Oleh karena itu, Jepang telah menutup peleburan aluminum, tetapi konsumsi Jepang terbesar kedua setelah US. Sifat aluminum dikenal dengan baik dan aluminum banyak digunakan dalam keseharian, misalnya untuk koin, panci, kusen pintu, dsb. Logam aluminum digunakan dengan kemurnian lebih dari 99 %, dan logam atau paduannya (misalnya duralium) banyak digunakan.

Tabel 5.4 Sifat-sifat logam golongan 13.

|    | mp                   | bp                   | $d(20\text{ }^\circ\text{C})$ | $E^0(\text{V})$             | $I(\text{kJ mol}^{-1})$ |       |        |
|----|----------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------|--------|
|    | ( $^\circ\text{C}$ ) | ( $^\circ\text{C}$ ) | ( $\text{g cm}^{-3}$ )        | $\text{M}^{3+}+3\text{e}^-$ | pertama                 | kedua | ketiga |
| Al | 660                  | 2519                 | 2.70                          | -1.66                       | 577                     | 1816  | 2744   |
| Ga | 29.8                 | 2204                 | 5.90                          | -0.55                       | 579                     | 1979  | 2962   |
| In | 157                  | 2072                 | 7.31                          | -0.34                       | 558                     | 1820  | 2704   |
| Tl | 304                  | 1473                 | 11.9                          | +0.74                       | 589                     | 1971  | 2877   |

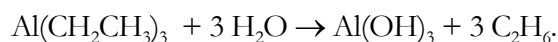
Logam aluminum melarut dalam asam mineral, kecuali asam nitrat pekat, dan dalam larutan hidroksida akan menghasilkan gas hidrogen. Aluminum membentuk senyawa dengan alkali sebagian besar non logam dan menunjukkan sifat kimia yang beragam, tetapi tidak seperti boron, tidak ditemukan hidrida kluster aluminum. Karena oksida dan halida aluminum telah dibahas di muka (4.3 (c), 4.5 (d)), di sini hanya akan dibahas senyawa organo-aluminum.

## Senyawa organo-aluminium

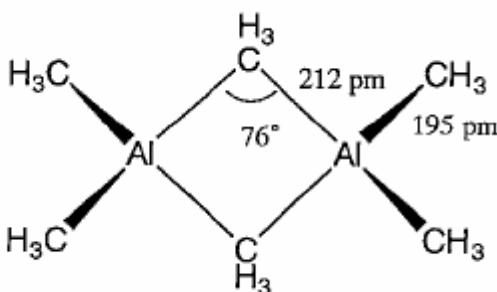
Senyawa-senyawa organoaluminium digunakan dalam jumlah besar untuk polimerisasi olefin, dan di industri dihasilkan dari logam aluminium, hidrogen, dan olefin seperti reaksi berikut:



Senyawa ini berupa dimer kecuali yang mengandung gugus hidrokarbon yang meruah. Misalnya, trimetilaluminium,  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ , adalah dimer dengan gugus metil menjembatani atom aluminium dengan ikatan tuna elektron (Gambar 5.2). Senyawa organoaluminium sangat reaktif dan terbakar secara spontan di udara. Senyawa-senyawa ini bereaksi dengan hebat dengan air dan membentuk hidrokarbon jenuh, dengan aluminium berubah menjadi aluminium hidroksida sesuai reaksi berikut:



Oleh karena itu, senyawa-senyawa ini harus ditangani di laboratorium dalam atmosfer yang inert sempurna.



Gambar 5.2 Struktur trimetil aluminium.

Katalis Ziegler-Natta, yang terdiri atas senyawa organoaluminium dan senyawa logam transisi membuat fenomena dalam katalisis polimerisasi, katalis ini dikembangkan tahun 1950-an, dan dianugerahi Nobel tahun 1963.

Senyawa alkil logam transisi terbentuk bila senyawa organoaluminium bereaksi dengan senyawa logam transisi. Senyawa alkil logam transisi yang terbentuk dapat diisolasi bila ligan penstabil terkordinasi dengan atom logam pusat.

Gallium, Ga, di antara logam yang ada galium memiliki perbedaan titik leleh dan titik didih terbesar. Karena galium meleleh sedikit di atas suhu kamar, rentang suhu keberadaan cairan galium sangat lebar dan galium digunakan dalam termometer suhu tinggi. Dalam tahun-tahun terakhir ini, galium digunakan untuk produksi senyawa semikonduktor galium arsenida, GaAs dan galium fosfida, GaP.

Indium adalah logam lunak dan juga memiliki titik leleh rendah. Indium digunakan sebagai bahan baku pembuatan senyawa semikonduktor InP, InAs, dsb. Indium memiliki dua keadaan stabil, In (I) atau In (III), dan senyawa In (II) dianggap **senyawa valensi campuran** indium monovalen dan trivalen.

Talium juga memiliki dua valensi Tl(I) dan Tl(III), dan Tl(II) adalah juga senyawa valensi campuran Tl monovalen dan trivalen. Karena unsur ini sangat beracun logam dan senyawa ini harus ditangani dengan sangat hati-hati. Karena senyawa ini adalah reduktor lemah dibandingkan  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ , talium siklopentadiena,  $\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$ , kadang digunakan untuk preparasi senyawa siklopentadienil, dan merupakan reagen yang bermanfaat dalam kimia organologam.

**Latihan 5.3** Berikan contoh senyawa logam yang ionnya dikenal memiliki berbagai bilangan oksidasi.

[Jawab] In(I), In(III), Tl(I), Tl(III), Sn(II), Sn(IV).

#### Reaksi senyawa organoaluminium

Senyawa organoaluminium disintesis pertama kali tahun 1859, tetapi tidak dianggap sepenting reagen Grignard. Hal ini sebagian disebabkan oleh rendahnya kereaktifan aduk eternya,  $\text{R}_3\text{Al}:\text{OEt}_2$ , yang ada sebab eter sering digunakan sebagai pelarut. Studi-studi yang dilakukan oleh K. Ziegler merubah situasi ini. K Ziegler juga menemukan bahwa oligomerisasi etilen dengan senyawa organoaluminium dan pembentukan senyawa organoaluminium yang lebih tinggi dengan insersi etilen dalam ikatan karbon-aluminium. Karena alkohol terbentuk dengan hidrolisis senyawa organoaluminium, penemuan ini sangat penting untuk sintesis organik.

Penemuan aksi sejumlah kecil nikel dalam wadah reaksi yang hanya menghasilkan butena dari etilena memicu penelitian efek logam transisi pada reaksi ini. Banyak garam logam transisi diuji dan Ziegler menemukan bahwa senyawa titanium menghasilkan derajat polimerisasi etilena tertinggi. Inilah yang menandai lahirnya katalis Ziegler. Harus diingat bahwa penemuan yang besar ini terjadi di tahun 1950-

an saat industri petrokimia memulai pengembangan dan merevolusi industri kimia polimer tinggi.

## 5.5 Logam golongan 14

Dari 10 isotop timah, Sn,  $^{118}\text{Sn}$  (24.22%) dan  $^{120}\text{Sn}$  (33.59%) adalah yang paling melimpah. Timah logam ada sebagai  $\alpha$  timah (timah abu-abu), yang stabil di bawah 13.2 °C dan  $\beta$  tin yang stabil pada suhu yang lebih tinggi. Pada suhu rendah, transisi fasanya cepat. Senyawa timah divalen dan tetravalen umumnya dijumpai, dan senyawa-senyawa divalennya merupakan bahan reduktor.

$^{208}\text{Pb}$  (52.4%) adalah isotop timbal paling melimpah. Timbal adalah hasil akhir peluruhan radioaktif alami dan memiliki 82 proton. Nomor atomnya 82 yang penting karena nomor ini adalah sangat stabil. Jadi Pb memiliki kelimpahan tinggi untuk unsur berat. Bilangan oksidasi divalen dan tetravalen adalah yang paling umum dijumpai dan biasanya timbal ada sebagai ion  $\text{Pb}^{2+}$  kecuali dalam senyawa organologam.  $\text{PbO}_2$  adalah senyawa timbal tetravalen yang dengan mudah menjadi timbal divalen, jadi  $\text{PbO}_2$  oksidator yang sangat kuat.

Walaupun tetraetil timbal sebelumnya digunakan sebagai bahan anti ketuk dalam bensin, di Jepang saat ini hanya bensin tanpa timbal saja yang diperbolehkan dipakai. Telah dikenal sejak tahun 1930-an bila Ge, Sn, atau Pb direduksi dengan natrium dalam amonia cair, terbentuk anion multi inti seperti  $\text{Ge}_9^{4-}$ ,  $\text{Sn}_5^{2-}$ , dan  $\text{Pb}_9^{4-}$ . Anion-anion ini disebut fasa Zintl. Anion multi-atom ini dikristalkan menggunakan kriktan,  $[\text{Na}(\text{crypt})]_4 [\text{Sn}_9]$  dan strukturnya telah dielusidasi.

### Soal

- 5.1 Tuliskan reaksi setimbang pembentukan butilitium.
- 5.2 Kalium permanganat tidak larut dalam benzen tetapi larut dalam pelarut ini dengan kehadiran eter mahkota yang merupakan polieter siklis. Mengapa kelarutan kalium permanganat meningkat dengan kehadiran eter mahkota?
- 5.3 Mengapa trimetilaluminium disebut senyawa tuna elektron.