

**Studi Sintesis Senyawa Kompleks Nikel(II)-Malonat
dengan Koligan Tiosianat Menggunakan Metode Evaporasi
Bertahap**

SKRIPSI

oleh :

**YOGA RIZKY NATA
0810920020**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2012**

**Studi Sintesis Senyawa Kompleks Nikel(II)-Malonat
dengan Koligan Tiosianat Menggunakan Metode Evaporasi
Bertahap**

SKRIPSI

**Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia**

oleh :

**YOGA RIZKY NATA
0810920020**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2012**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Studi Sintesis Senyawa Kompleks Nikel(II)-Malonat
dengan Koligan Tiosianat Menggunakan Metode Evaporasi
Bertahap**

oleh :

**YOGA RIZKY NATA
0810920020**

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

**Yuniar Ponco Prananto, M.Sc
NIP. 19810620 200501 1 002**

**Drs. M. Misbah Khunur, M.Si
NIP. 19581101 198603 1 003**

**Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

**Dr. Sasangka Prasetyawan, MS.
NIP. 19630404 198701 1 001**

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : Yoga Rizky Nata

NIM : 0810920020

Jurusan : Kimia

Penulis tugas akhir berjudul :

Studi Sintesis Senyawa Kompleks Nikel(II)-Malonat dengan Koligan Tiosianat Menggunakan Metode Evaporasi Bertahap

Dengan ini menyatakan bahwa :

- 1. Isi dari tugas akhir yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam tugas akhir ini.**
- 2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.**

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2012

Yang menyatakan,

(Yoga Rizky Nata)

NIM. 0810920020

Studi Sintesis Senyawa Kompleks Nikel(II)-Malonat dengan Koligan Tiosianat Menggunakan Metode Evaporasi Bertahap

ABSTRAK

Sintesis senyawa kompleks seringkali dipengaruhi oleh rasio reaktan dan jenis pelarut yang digunakan. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa kompleks Ni(II)-malonat dengan koligan tiosianat serta mempelajari pengaruh rasio reaktan yaitu Ni(II):tiosianat:malonat dan pengaruh pelarut dalam sintesis senyawa kompleks Ni(II)-tiosianat-malonat. Sintesis dilakukan dengan metode evaporasi bertahap dari pencampuran larutan logam dengan larutan ligan. Pelarut yang digunakan adalah metanol dan air sedangkan variasi rasio mol Ni(II):tiosianat:malonat yang digunakan adalah 1:0:1, 1:2:1, 1:4:1, 1:6:1 ; 1:0:2, 1:2:2, 1:4:2 dan 1:6:2. Senyawa yang dihasilkan dianalisa dengan spektrofotometri inframerah (FTIR) dan spektrofotometri serapan atom (SSA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan pelarut air maupun metanol pada berbagai rasio reaktan yang digunakan dalam penelitian ini tidak menghasilkan senyawa kompleks yang diinginkan. Hal ini diperkirakan karena penggunaan massa reaktan yang terlalu kecil.

Kata kunci : senyawa kompleks, nikel(II), evaporasi bertahap, malonat, tiosianat.

Study of Nickel(II)-Malonate Complex Synthesis with Thiocyanate as co-Ligand Using Multistep Evaporation Method

ABSTRACT

Mol ratio of reactants and solvents influence the synthesis of complex compounds. The objectives of this research were to synthesis Ni(II)-malonate complex with thiocyanate as co-ligand and to study the influence of mol ratio of reactants, as well as the influence of different solvents, toward the synthesis of Ni(II)-thiocyanate-malonate complex. The synthesis was conducted by multistep evaporation method of a solution which was previously made of metal solution and ligand solution in several moles ratio of reactants. The solvents that were used was methanol and water, while moles ratio of Co(II):thiocyanate:malonate were varied from 1:0:1; 1:2:1; 1:4:1; 1:6:1; 1:0:2; 1:2:2; 1:4:2; and 1:6:2. The obtained compounds were characterized by infrared spectrophotometry (FTIR) and Atomic Adsorption Spectrophotometry (AAS). The experimental result shows that the used of methanol and water in every mol ratio of reactants did not yield the targeted complex compound. This is probably due to the small amount of reactants used in this experiment.

Keyword: complex compounds, nickel(II), multistep evaporation, malonate, thiocyanate.

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan berkat, rahmat, dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Studi Pendahuluan Sintesis Senyawa Kompleks Nikel(II)-Malonat dengan Koligan Tiosianat Menggunakan Metode Larutan”**

Penyusunan skripsi ini tidak lepas dari bantuan yang diberikan oleh berbagai pihak, maka dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih banyak kepada :

1. Yuniar Ponco Prananto, M.Sc selaku Pembimbing I dan Drs. M. Misbah Khunur, M.Si. selaku Pembimbing II atas bimbingan, pengarahan, dan kesabaran yang diberikan selama penyusunan skripsi.
2. Dr. Sasangka Prasetyawan, MS. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang.
3. Dr. Soebiantoro, Apt., M.Sc selaku Dosen Penasehat Akademik yang telah memberikan arahan kepada penulis selama menempuh studi di Jurusan Kimia Universitas Brawijaya
4. Seluruh Bapak dan Ibu dosen yang selama ini membimbing penulis
5. Seluruh staf Pengajaran dan laboran kimia yang telah membantu penulis.
6. Keluarga dan saudara - saudaraku yang tercinta yang selalu membantu baik moril maupun materiil.
7. Rekan-rekan kimia 2008 serta rekan-rekan yang lain atas segala bantuan, dukungan dan doa-nya.

Penulis menyadari bahwa penyusunan skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan karena keterbatasan pengetahuan dan pengalaman yang dimiliki. Oleh karena itu, saran dan kritik yang membangun sangat penulis harapkan demi kesempurnaan serta manfaat di masa mendatang.

Malang, Juli 2012

Penulis

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah.....	4
1.3. Batasan Masalah.....	4
1.4. Tujuan Penelitian.....	4
1.5. Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. Senyawa Kompleks	5
2.2. Nikel.....	6
2.3. Ligan Malonat	6
2.4. Ligan Tiosianat.....	8
2.5. Spektrofotometri Inframerah (FTI-R)	11
2.6. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).....	11
BAB III METODE PENELITIAN	13
3.1. Waktu dan Tempat Penelitian	13
3.2. Alat Penelitian	13
3.3. Bahan Penelitian	13
3.4. Tahapan penelitian	13
3.5. Metode Kerja.....	13
3.5.1. Preparasi larutan logam dan ligan.....	13
3.5.1.1. Preparasi larutan dengan prosedur 1	13
3.5.1.2. Preparasi larutan dengan prosedur 2.....	14
3.5.2. Sintesis senyawa kompleks nikel(II)	14

3.5.3. Karakterisasi produk hasil sintesis.....	15
3.5.4. Karakterisasi dengan FT-IR.....	15
3.5.5. Karakterisasi dengan SSA.....	16
3.5.6. Analisa data.....	16
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	17
4.1. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut air dengan rasio mol 1:0:1, 1:2:1, 1:4:1, 1:6:1.....	17
4.2. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut metanol dengan rasio mol 1:0:1, 1:2:1, 1:4:1, 1:6:1.....	21
4.3. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut air dengan rasio mol 1:0:2, 1:2:2, 1:4:2, 1:6:2.....	23
4.4. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut metanol dengan rasio mol 1:0:2, 1:2:2, 1:4:2, 1:6:2.....	26
4.5. Hasil sintesis nikel(II) menggunakan pelarut air dan metanol dengan prosedur 2 pada rasio mol 1:2:2, 1:4:2 dan 1:6:2.....	28
4.6. Hasil sintesis nikel(II) menggunakan pelarut DMF dengan rasio mol 1:4:2.....	28
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	30
5.1. Kesimpulan.....	30
5.2. Saran.....	30
DAFTAR PUSTAKA.....	31
LAMPIRAN.....	36

DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 2.1.	Struktur Asam Malonat	6
Gambar 2.2.	Serapan IR dari kompleks Ni-malonat	7
Gambar 2.3.	Ni-malonat.....	8
Gambar 2.4.	Kompleks kobalt dan mangan yang mengikat ligan malonat	8
Gambar 2.5.	Kemungkinan ikatan logam dengan SCN	9
Gambar 2.6.	Kompleks $[Cd(phen)(NCS)(SCN)]_n$	9
Gambar 2.7.	Contoh senyawa kompleks dengan koligan tiosianat (SCN^-).....	10
Gambar 2.8.	Berbagai prediksi struktur kompleks nikel dengan ligan malonat dan tiosianat.....	10
Gambar 2.9.	Skema komponen dasar SSA	12
Gambar 4.1.	Endapan serupa kristal dari kode C dengan pelarut air.....	18
Gambar 4.2.	Endapan serupa kristal dari kode D dengan pelarut air.....	18
Gambar 4.3.	Hasil karakterisasi FTIR kode A dengan pelarut air .	19
Gambar 4.4.	Hasil serapan IR dari asam malonat	20
Gambar 4.5.	Serapan IR dari endapan putih saat sintesis kompleks dengan pelarut metanol pada semua rasio	22
Gambar 4.6.	Serapan IR dari pelet KBr murni.....	23
Gambar 4.7.	Endapan serupa kristal dari kode E dengan pelarut air.....	24
Gambar 4.8.	Endapan serupa kristal dari kode F dengan pelarut air.....	24
Gambar 4.9.	Endapan serupa kristal dari kode G dengan pelarut air.....	24
Gambar 4.10.	Endapan serupa kristal dari kode H dengan pelarut air.....	25
Gambar 4.11.	Hasil karakterisasi FTIR hasil kode F dengan pelarut air.....	25
Gambar 4.12.	Mekanisme pembentukan KCl dalam pelarut metanol	27
Gambar L.6.1	Kurva baku SSA logam Nikel	47

DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 4.1.	Hasil pengamatan sintesis kompleks rasio kode A, B, C dan D dengan pelarut air	17
Tabel 4.2.	Data puncak serapan IR hasil kode A dengan pelarut air.....	19
Tabel 4.3.	Data puncak serapan IR asam malonat.....	20
Tabel 4.4.	Hasil pengamatan sintesis kompleks rasio kode A, B, C dan D dengan pelarut metanol.....	21
Tabel 4.5.	Hasil pengamatan sintesis kompleks rasio kode E, F, G dan H dengan pelarut air	23
Tabel 4.6.	Data puncak serapan IR hasil rasio kode F dengan pelarut air.....	26
Tabel 4.7.	Hasil pengamatan sintesis kompleks rasio kode E, F, G dan H dengan pelarut metanol	27
Tabel 4.8.	Hasil pengamatan sintesis kompleks rasio kode F, G dan H dengan pelarut air dan metanol melalui prosedur 2.....	28
Tabel 4.9.	Hasil pengamatan sintesis kompleks rasio kode G dengan pelarut DMF	29
Tabel L.2.1.	Tabel massa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KSCN dan $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ yang ditimbang untuk masing-masing rasio	39
Tabel L.6.1.	Hasil serapan SSA sampel rasio kode F	47

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Skema Kerja Penelitian	36
Lampiran 2. Prosedur Pembuatan Senyawa Koordinasi Nikel(II)- Malonat-Tiosianat (Ni:SCN:Malonat = 1:2:1, pelarut air) ...	37
2.1. Preparasi Larutan Logam dan Larutan Ligan	37
2.2. Sintesis Senyawa Kompleks Ni(II).....	38
Lampiran 3. Perhitungan preparasi larutan	40
3.1. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:0:1	40
3.2. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:2:1	40
3.3. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:4:1	41
3.4. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:6:1	41
3.5. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:0:2	42
3.6. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:2:2	43
3.7. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:4:2	43
3.8. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:6:2	44
Lampiran 4. Perhitungan Preparasi Larutan baku untuk analisa SSA45	
4.1 Pembuatan Larutan Induk Ni ²⁺ 100ppm	45
4.2 Pembuatan Larutan Ni ²⁺ 1 ppm dari larutan Ni ²⁺ 100ppm.....	45
4.3 Pembuatan Larutan Ni ²⁺ 5 ppm dari larutan Ni ²⁺ 100ppm.....	45
4.4 Pembuatan Larutan Ni ²⁺ 10 ppm dari larutan Ni ²⁺ 100ppm.....	45
4.5 Pembuatan Larutan Ni ²⁺ 15 ppm dari larutan Ni ²⁺ 100ppm.....	45
4.6 Pembuatan Larutan Ni ²⁺ 20 ppm dari larutan Ni ²⁺ 100ppm.....	45
Lampiran 5. Perhitungan kadar nikel murni dalam NiCl ₂ .6H ₂ O	46

Lampiran 5. Perhitungan kadar nikel menggunakan data dari karakterisasi SSA..... 47

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Negara Indonesia merupakan negara yang kaya akan sumber daya alam baik yang dapat diperbaharui maupun tidak dapat diperbaharui. Salah satu dari sumber daya alam di Indonesia adalah mineral tambang yang cukup berlimpah di berbagai daerah. Hal ini telah dibuktikan oleh Behre Dolbear Survey pada tahun 2009 yang menyatakan bahwa Indonesia merupakan negara dengan peringkat 22 dari 25 negara yang menjadi target investasi bidang pertambangan di dunia [1]. Namun karena terbatasnya sumber daya manusia yang berkualitas dan teknologi, maka hasil tambang tersebut kurang optimal dalam penggunaannya. Hasil tambang seringkali langsung diekspor dalam bentuk mentahnya dengan harga yang relatif rendah. Apabila bahan tersebut diolah menjadi bahan setengah jadi maupun bahan jadi, tentu akan meningkatkan harga jual saat diekspor. Namun untuk melaksanakan pengolahan ini sulit dilakukan karena terbatasnya ide, jenis mineral, dana serta infrastruktur untuk pengolahan mineral lebih lanjut. Dengan adanya fakta tersebut, maka dibutuhkan kontribusi dari para ilmuwan untuk memberikan solusi yang diperkuat dengan data dari hasil penelitian untuk mengoptimalkan penggunaan mineral di Indonesia.

Salah satu dari sekian banyak logam di Indonesia adalah nikel. Logam nikel merupakan logam yang cukup berlimpah dengan prospek jual yang cukup tinggi hingga ke banyak negara besar di dunia [2]. Logam nikel termasuk logam transisi yang bersifat lunak dan elastis. Terdapat 5 isotop stabil dari nikel di alam. Pada umumnya logam nikel hanya digunakan untuk pembuatan *stainless steel*. Senyawa dari nikel juga dapat digunakan untuk pelapisan keramik, membuat beberapa baterai dan sebagai katalis. Nikel di alam ditemukan dalam bentuk senyawa di dalam meteorit, dasar laut dan tanah di kawasan gunung berapi. Logam nikel bersifat ferromagnetik dan bersifat magnet lunak [3]. Sifat ini menunjukkan bahwa nikel dapat digunakan untuk sintesis material elektronik bermagnet. Material magnet ini merupakan salah satu dari teknologi modern, hal ini dikarenakan material magnet tersebut dapat dimanfaatkan dalam banyak hal, seperti sebagai sumber energi,

bahan penyimpan data dan pada penguat suara radio yang berfungsi sebagai fasilitator untuk mengubah arus listrik menjadi gelombang suara serta digunakan sebagai semikonduktor [4].

Saat ini banyak dikembangkan material magnet baru dengan melibatkan ligan molekul organik. Ion logam dapat direaksikan dengan berbagai jenis ligan sehingga memiliki kemampuan dan durabilitas yang lebih baik pada berbagai lingkungan dibandingkan dalam bentuk logamnya. Karena dari sekian penelitian yang telah dilakukan belum mendapatkan material magnet dengan temperatur kritis (T_c) mendekati suhu kamar, penelitian pada bidang ini terus berkembang dengan memvariasi ion logam dan ligan [5].

Berdasarkan hasil riset yang telah ada, banyak senyawa kompleks karboksilat yang merupakan senyawa polimer koordinasi. Karena adanya ikatan dengan logam transisi dalam senyawa ini, maka kompleks tersebut mampu menampung dan menghantarkan arus listrik dan medan magnet [6]. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa karboksilat dapat dipadukan dengan unsur logam yang masih dalam bentuk mentahnya menjadi bahan semi jadi kompleks material magnet baik makro maupun mikro. Kompleks karboksilat juga membentuk jaringan terbuka (*open networks*) sehingga berpotensi sebagai material penyimpan gas hidrogen [7]. Karena hal inilah banyak peneliti yang terus mengembangkan dengan menggunakan metode – metode yang bervariasi dalam menghasilkan senyawa baru, baik variasi reaktan maupun kondisi sintesis.

Berdasarkan upaya yang telah banyak dilakukan dalam proses sintesis material magnet berbasis molekul, ion malonat dipilih sebagai ligan karena selain murah dan mudah diperoleh, ion malonat juga memiliki kemampuan berkoordinasi secara ambidentat yang memungkinkan terjadinya jalur pertukaran atau jembatan antara dua logam. Senyawa kompleks dengan ligan malonat juga telah disintesis baik menggunakan metode gel maupun metode evaporasi bertahap. Salah satu contohnya adalah sintesis nikel malonat dalam medium gel oleh Mathew [8].

Seiring dengan majunya teknologi yang menggunakan produk nanomaterial magnetik, maka sintesis kompleks dengan ligan malonat tersebut akan dilakukan suatu variasi perlakuan untuk menambah sifat kemagnetannya dengan penambahan ligan tiosianat. Dari hasil riset yang telah dilakukan oleh Malecki [9] dalam sintesis

[M(SCN)₂L₄] (M= Mn(II), Cu(II), Ni(II) dan L= 1-methylimidazol), senyawa tiosianat terbukti memberikan sifat kemagnetan pada senyawa kompleks dengan berbagai logam transisi [9]. Dari fakta ini, melalui berbagai rasio mol SCN⁻ yang semakin meningkat diperkirakan akan memperkaya sifat elektronik dan sifat kemagnetan dari senyawa yang dihasilkan.

Sintesis kompleks dapat dilakukan dengan berbagai macam metode antara lain metode lelehan, gel, hidrotermal dan metode evaporasi bertahap. Pada penelitian ini digunakan kombinasi ligan karboksilat dan tiosianat terhadap logam nikel dengan menggunakan metode evaporasi bertahap. Kombinasi ini bertujuan untuk meningkatkan sifat kemagnetan dari kompleks yang disintesis karena adanya gabungan sifat elektronik dari kedua ligan tersebut. Sintesis ini menggunakan metode evaporasi bertahap karena metode ini sering digunakan dalam sintesis kompleks berbasis ligan malonat dan tiosianat [6, 9]. Meskipun proses ini membutuhkan waktu yang relatif lama dan bergantung dari konsentrasi larutan, jenis pelarut, pH serta rasio mol ligan dengan logam, namun metode ini memiliki prosedur yang sederhana dan tidak membutuhkan peralatan yang rumit [9].

Sintesis ini melibatkan variasi pelarut dengan kepolaran yang berbeda untuk mengetahui seberapa besar pengaruhnya dalam sintesis senyawa kompleks, dalam hal ini digunakan pelarut metanol dan air. Metanol dan air memiliki perbedaan kepolaran dan titik didih. Selain berperan sebagai pelarut, kedua pelarut ini juga dimungkinkan berikatan dengan logam nikel. Selain itu, kedua pelarut ini juga berpengaruh pada besarnya energi pembentukan yang relatif kecil pada pembentukan kompleks, contohnya kompleks cis [Fe(dpa)₂(NCS)₂] [10-11]. Berdasarkan riset lain yang telah ada, pelarut metanol dapat menjadi ligan dalam senyawa kompleks etilen glikol dengan variasi logam transisi [12]. Kemudian pelarut air juga dapat menjadi ligan hidrat dalam suatu kompleks, namun juga dapat mempercepat suatu reaksi substitusi ligan yang lain karena air juga dapat tersubstitusi dengan mudah [13]. Selain itu, penelitian yang dilakukan oleh Flint [14] menunjukkan bahwa sifat kemagnetan kompleks logam nikel dengan ligan tiosianat meningkat dalam semua pelarut alkohol karena terjadinya kopling magnet ligan

tiosianat saat berperan sebagai ligan jembatan dalam senyawa kompleks tersebut [14].

Penelitian ini difokuskan pada dua faktor yang umumnya sering menjadi parameter sintesis kompleks dengan metode evaporasi bertahap yaitu variasi rasio mol reaktan dan jenis pelarut.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, dapat dirumuskan beberapa permasalahan yaitu:

1. Apakah senyawa kompleks Ni(II) dengan ligan malonat dan tiosianat bisa disintesis melalui metode evaporasi bertahap?
2. Bagaimana pengaruh rasio Ni(II):SCN:Malonat dan pengaruh pelarut dalam sintesis senyawa kompleks?

1.3. Batasan Masalah

1. Pelarut yang digunakan adalah akuademin dan metanol.
2. Rasio mol Ni:SCN:Malonat adalah 1:0:1 ; 1:2:1 ; 1:4:1 ; 1:6:1 ; 1:0:2 ; 1:2:2 ; 1:4:2 dan 1:6:2.
3. Senyawa kompleks yang diperoleh dikarakterisasi dengan metode Spektrofotometri Inframerah (FT-IR) dan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

1.4. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mensintesis senyawa kompleks Ni(II) dengan ligan malonat dan koligan tiosianat.
2. Mempelajari pengaruh variasi rasio mol Ni(II):SCN:Malonat serta perbedaan pelarut terhadap sintesis senyawa kompleks yang dihasilkan.

1.5. Manfaat Penelitian

Manfaat dilakukannya penelitian ini adalah diperolehnya formulasi sintesis yang tepat untuk mendapatkan senyawa kompleks Ni(II) dengan ligan malonat dan SCN sebagai bahan baku material magnet.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks merupakan senyawa yang memiliki ikatan koordinasi antara ligan dengan ion logam transisi sebagai atom pusat sehingga membentuk senyawa kompleks. Apabila senyawa kompleks ini membentuk ikatan berulang secara beratur, maka akan terbentuk suatu polimer koordinasi. Polimer koordinasi merupakan suatu senyawa koordinasi yang memiliki susunan berulang dalam strukturnya membentuk polimer dari ligan jembatan yang berikatan dengan ion logam. Polimer koordinasi dapat berbentuk rantai 1 dimensi, lembaran 2 dimensi maupun jaringan 3 dimensi. Polimer koordinasi memiliki sifat yang berhubungan dengan porositas, kemagnetan, konduktivitas, kemampuan katalitik serta sifat optik [15-17].

Dalam proses pembentukan polimer koordinasi, ion logam sering memberi peranan penting terutama ion logam transisi atau ion logam lantanida. Untuk logam transisi, yang selalu mendominasi dalam pembentukan kompleks yaitu logam transisi periode I [17].

Metode untuk pembuatan kompleks sangat bervariasi diantaranya adalah metode gel dimana kristal akan tumbuh di dalam gel saat terjadi difusi supernatan ke dalam gel [8]. Selain itu juga terdapat proses hidrotermal yaitu dengan proses perubahan suhu yang perlahan guna mengkondisikan dalam penataan struktur senyawa kompleks secara tepat. Metode lain yang relatif mudah dalam segi proses adalah metode evaporasi bertahap [18].

Pada dasarnya, prinsip dari metode evaporasi bertahap adalah untuk membentuk produk dari suatu larutan dimana akan dilakukan pemisahan antara pelarut dan zat terlarut dari suatu zat dengan cara menguapkan pelarut sehingga sesaat setelah zat terlarut melampaui nilai K_{sp} nya, akan diperoleh endapan produknya. Metode seperti ini sering digunakan dalam pembuatan garam dengan menguapkan pelarut dan diperoleh produknya. Metode ini akan menjadi lebih baik apabila dilakukan secara bertahap dan teratur untuk mendapatkan produk dalam bentuk kristalnya. Metode ini memiliki alur proses dan alat yang sederhana dibanding metode yang lainnya [18].

2.2. Nikel

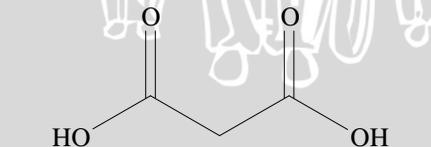
Nikel mempunyai sifat yang keras, bentuk struktur kristalnya *fcc* dan juga bersifat magnet. Nikel cocok dibuat paduan dengan logam lain seperti alumunium untuk memperbaiki sifat tahan korosi dan tahan panas. Nikel memiliki massa atom sebesar 58,71g/mol, titik leleh 1453⁰C, titik didih 2913⁰C dan densitas sebesar 8,9g/cm³ pada suhu 20⁰C [19].

Nikel merupakan salah satu unsur transisi dengan konfigurasi elektron 3d⁸ dan banyak berada sebagai nikel(II) [20]. Kompleks nikel(II) dengan ligan yang mengandung nitrogen sebagai atom donor mempunyai energi penstabilan medan kristal (*Crystal Field Stabilization Energy*) cenderung sedang dibanding ion logam transisi deret pertama lainnya [21].

Kompleks nikel(II) dengan bilangan koordinasi 4, 5 dan 6 dikenal sebagai konfigurasi segiempat-planar atau tetrahedral, segiempat-piramidal dan konfigurasi oktahedral. Tetapi kompleks nikel (II) yang paling umum adalah kompleks oktahedral dan square-planar. Salah satu contoh yang paling sederhana adalah kompleks [Ni(H₂O)₆]²⁺ yang terbentuk saat garam nikel dilarutkan ke dalam air [20].

2.3. Ligan Malonat

Dalam penelitian ini, ligan malonat berasal dari asam malonat (C₃H₄O₄) yang memiliki 2 gugus karboksilat. Asam malonat memiliki kelarutan yang baik dalam air dan pelarut alkohol. Berdasarkan struktur yang ditunjukkan dalam Gambar 2.1, asam malonat memiliki dua nilai pKa yaitu 1,19 dan 5,7 dengan massa molekul (Mr) 104,07g/mol. Asam malonat memiliki kesamaan dalam proses ionisasi dengan asam oksalat [22].

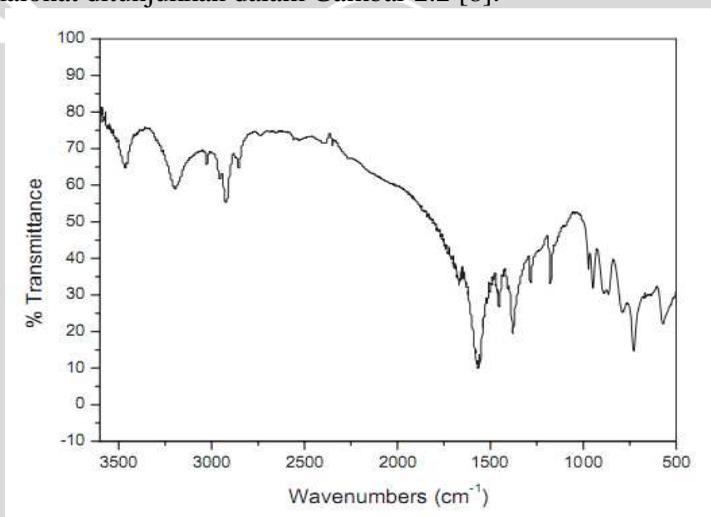


Gambar 2.1 Struktur Asam Malonat

Senyawa malonat merupakan senyawa yang umumnya digunakan dalam riset siklus biogeokimia. Namun ion malonat juga

dapat bersifat sebagai ligan kuat karena memiliki 2 pasang elektron bebas yang memiliki tingkat elektronegatifitas yang tinggi, sehingga dapat meningkatkan kemungkinan terbentuk kompleks dengan ligan karbonil. Salah satu contoh senyawa kompleks malonat adalah Ni-malonat yang ditunjukkan pada Gambar 2.3 [8].

Dalam spektra IR, identifikasi adanya gugus malonat dalam suatu kompleks ditandai dengan munculnya serapan dengan puncak di area 2900 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C-H dan juga terdapat serapan kuat di daerah 1580 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} dan 1560 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan karbonil COO^- asimetris dan serapan sedang di area 1405 cm^{-1} dan 1365 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan karbonil COO^- simetris [23]. Spektra IR dari kristal Ni-malonat ditunjukkan dalam Gambar 2.2 [8]:



Gambar 2.2 Serapan IR dari kompleks Ni-malonat.

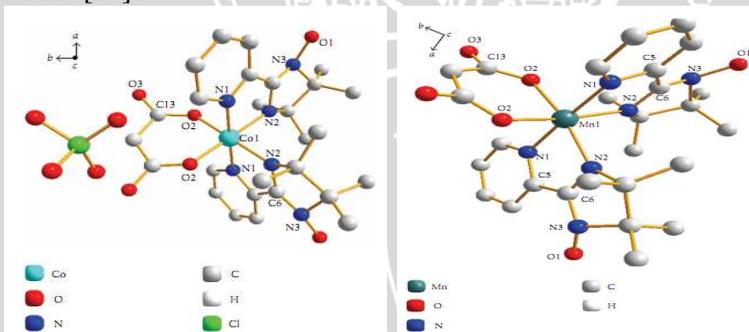
Serapan diatas menjelaskan bahwa malonat memiliki gugus yang khas yaitu gugus O-H, C-H dan C=O. Untuk gugus O-H ditunjukkan adanya serapan di daerah panjang gelombang $3195,83\text{ cm}^{-1}$, gugus $-\text{C-H sp}^3$ di $2922,94\text{ cm}^{-1}$, gugus $-\text{O-C=O}$ di $1667,55\text{ cm}^{-1}$ dan gugus $-\text{CH}_2-$ (*bending*) di 1240 cm^{-1} [8].



Gambar 2.3. Ni-Malonat.

Ligan malonat merupakan senyawa yang memiliki ikatan karbonil sebagai ligan dalam pembentukan senyawa kompleks. Ligan karbonil ini bersifat basa lunak dibandingkan dengan ligan tiocianat serta bertindak sebagai akseptor π elektron dan cenderung membentuk kompleks dengan spin rendah [24].

Berbagai riset tentang kompleks malonat menjelaskan bahwa ikatan yang sering terjadi antara malonat dan logam karena pelepasan atom hidrogen dari masing-masing ujung gugus karboksilat pada malonat. Hal ini telah dibuktikan dengan kompleks malonat dengan logam kobalt dan mangan yang ditunjukkan pada gambar 2.4 [25]:



Gambar 2.4. Kompleks kobalt dan mangan yang mengikat ligan malonat.

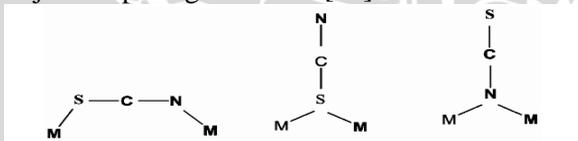
2.4. Ligan Tiosianat

Ligan tiocianat merupakan salah satu ligan yang berikatan dengan logam dengan menggunakan atom S atau N untuk berikatan dengan atom logam dalam membentuk kompleks. Dalam spektra IR, ligan tiocianat teridentifikasi oleh adanya serapan kuat di 2048 cm^{-1}

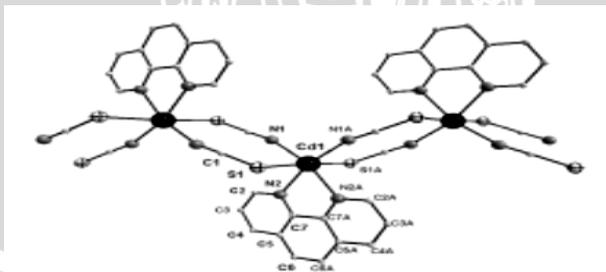
karena adanya ikatan $C\equiv N$ dan serapan di 740 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C-S [26]. Ikatan rangkap tiga pada $C\equiv N$ diharapkan dapat berperan dalam meningkatkan sifat elektronik dan magnetik suatu senyawa kompleks. Hal ini dikarenakan adanya elektron pada orbital π yang mampu menjadi jalur pertukaran elektronik suatu senyawa kompleks.

Ligan SCN^- dapat menjadi koligan tanpa mengganggu kestabilan kompleks yang terbentuk, contohnya adalah kompleks $Mo(V)-SCN$ yang tingkat kestabilannya meningkat seiring bertambahnya jumlah ligan SCN^- [27]. Ligan SCN^- memiliki atom S dan N yang digunakan sebagai atom pengikat dalam pembentukan senyawa kompleks. Ligan ini bersifat basa lunak namun bertindak sebagai donor elektron π . Berbeda dengan ligan malonat, ligan ini cenderung membentuk kompleks dengan spin tinggi [24]. Karena ligan malonat dan tiosianat merupakan basa lunak, dapat dimungkinkan berikatan dengan logam Ni^{2+} yang bersifat asam perbatasan (*borderline*).

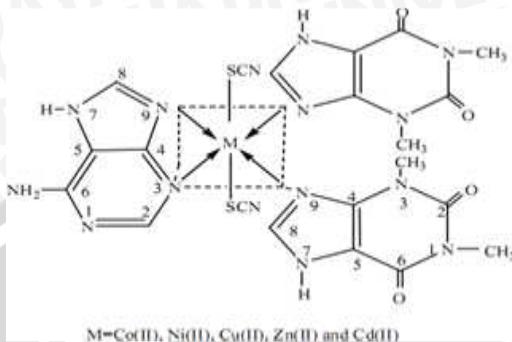
Ligan SCN^- memiliki beberapa kemungkinan struktur ikatan dengan logam transisi. Gambar 2.5 menunjukkan kemungkinan yang terjadi dalam struktur ikatan ion SCN^- dengan logam transisi dan contoh senyawa kompleks $[Cd(phen)(NCS)(SCN)]_n$ pada gambar 2.6 [28] dan untuk contoh struktur senyawa kompleks dengan koligan SCN^- ditunjukkan pada gambar 2.7 [26]:



Gambar 2.5. Kemungkinan ikatan logam dengan SCN^- .

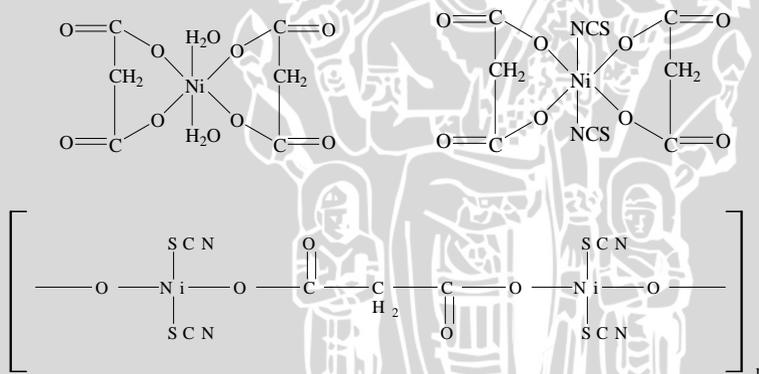


Gambar 2.6. Kompleks $[Cd(phen)(NCS)(SCN)]_n$.



Gambar 2.7: Contoh senyawa kompleks dengan koligan tiosianat (SCN⁻).

Dari literatur [25] dan [28] tersebut, dalam penelitian ini diprediksikan beberapa struktur molekul kompleks nikel(II) yang memungkinkan terjadi. Struktur kompleks nikel(II) dengan ligan malonat dan tiosianat yang diprediksikan tersebut ditunjukkan pada gambar 2.8:



Gambar 2.8. Berbagai prediksi struktur kompleks nikel dengan ligan malonat dan tiosianat.

2.5. Spektrofotometri Inframerah (FT-IR)

Spektrofotometri inframerah digunakan untuk penentuan struktur khususnya untuk penentuan senyawa organik dan juga untuk analisis kuantitatif, seperti analisis kuantitatif untuk pencemaran

udara, misalnya karbon monoksida dalam udara dengan menggunakan teknik *non dispersive* [29].

Spektroskopi inframerah merupakan salah satu teknik spektroskopi yang digunakan dalam kimia organik maupun anorganik. Spektroskopi inframerah secara populer digunakan untuk identifikasi suatu senyawa. Radiasi inframerah merupakan gelombang elektromagnetik yang memiliki rentang dengan bilangan gelombang dari 13.000 cm^{-1} hingga 10 cm^{-1} , yang berada pada daerah setelah warna merah dalam daerah sinar tampak pada frekuensi tinggi dan daerah gelombang mikro pada frekuensi rendah [30].

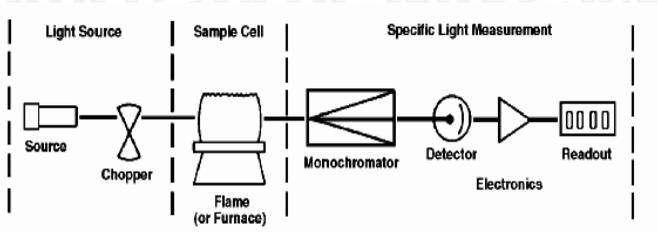
Setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai sifat frekuensi vibrasi yang berbeda dan karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa berbeda terletak dalam lingkungan yang sedikit berbeda, maka dua molekul yang berbeda strukturnya akan mempunyai spektra inframerah dua senyawa yang diperkirakan identik, maka dapat dinyatakan apakah kedua senyawa tersebut identik atau tidak. Banyak faktor yang mempengaruhi ketepatan vibrasi molekul dan biasanya berhubungan satu sama lain, faktor tersebut antara lain efek massa primer, gaya hibridisasi, resonansi, penggabungan vibrasi, adanya ikatan hidrogen, efek elektronik, sudut ikatan, dan efek medan [31].

2.6. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) adalah suatu metode atau cara analisis secara kuantitatif menggunakan instrumen spektrofotometer serapan atom. Alat spektrofotometer serapan atom berprinsip pada penyerapan cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu tergantung pada sifat-sifat unsurnya [32].

Metode SSA berprinsip pada adsorpsi cahaya oleh atom. Atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya, misalnya natrium menyerap pada panjang gelombang maksimum 589 nm, kalium pada 766,5 nm, besi pada 248,3 nm dan nikel pada panjang gelombang 232,1 nm [32].

Dalam bentuk yang paling sederhananya, SSA menyerupai spektrofotometer *single beam*. Skema alat SSA digambarkan dalam Gambar 2.9 yang menunjukkan model dasarnya [33]:



Gambar 2.9. Skema Komponen Dasar SSA.

Pada prinsipnya, jika suatu larutan yang mengandung senyawa yang cocok dari logam yang akan diselidiki itu dihembuskan dalam nyala, terjadilah peristiwa: 1) Pengisatan pelarut yang meninggalkan residu padat secara, 2) Penguapan zat padat dengan disosiasi menjadi atom-atom penyusunnya, yang mula-mula akan berada dalam keadaan dasar dan 3) Beberapa atom akan dapat tereksitasi oleh energi termal dari nyala ke tingkatan-tingkatan energi yang lebih tinggi dan mencapai kondisi dimana akan memancarkan cahaya. Ketiga peristiwa tersebut terjadi secara berurutan dengan cepat [34]

Dari proses tersebut menjelaskan bahwa konsep dari penggunaan SSA didasarkan pada hukum Lambert-Beer yaitu [34]:

$$A = x.c.t \quad (2.1)$$

dimana A adalah adsorbansi, x adalah koefisien, c adalah konsentrasi dan t adalah tebal media, sehingga besarnya sinar yang diserap dengan panjang gelombang tertentu berbanding lurus dengan konsentrasi atom yang dianalisa.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Brawijaya Malang pada Maret hingga Mei 2012. Sedangkan karakterisasi hasil dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya dan Laboratorium Perum Jasa Tirta, Malang.

3.2. Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat gelas, pengaduk magnet (panjang 2 cm), kertas saring, aluminium foil, sendok spatula, *Hot Plate*, oven (HERAEUS KR170E), neraca analitik (METTLER PE 300), spektrofotometer inframerah Shimadzu (FT-IR-8601PC), spektrofotometer serapan atom (SSA) Shimadzu type AA 6800 dan botol sampel.

3.3. Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai derajat kemurnian pro analisis (pa). Bahan-bahan tersebut antara lain: padatan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, padatan KSCN, padatan $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, metanol, dimetilformamida, akuades dan akuademin.

3.4. Tahapan Penelitian

- a. Preparasi larutan logam dan larutan ligan
- b. Sintesis senyawa kompleks nikel(II)
- c. Karakterisasi produk hasil sintesis
- d. Analisa data

3.5. Metode Kerja

3.5.1. Preparasi larutan logam dan larutan ligan

3.5.1.1. Preparasi larutan dengan prosedur 1

Preparasi ini merupakan proses persiapan larutan logam dan ligan sebelum dilakukan sintesis menggunakan prosedur 1. Prosedur 1 merupakan prosedur dimana larutan garam logam direaksikan dengan tiosianat terlebih dahulu dan dilanjutkan dengan penambahan

larutan malonat. Dalam preparasi ini, dilakukan penimbangan massa semua reaktan terlebih dahulu. Penimbangan massa didasarkan oleh rasio mol yang digunakan. Salah satu dari rasio mol yang digunakan adalah rasio 1:2:1 (Kode B). Langkah pertama adalah penimbangan massa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seberat 100 mg dan KSCN seberat 80 mg. Kedua senyawa tersebut dimasukkan dalam 1 gelas kimia dan dilarutkan dengan akuademin sebanyak 5 mL. Larutan ini disebut dengan larutan A. Langkah berikutnya yaitu penimbangan massa $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ seberat 40 mg dan dimasukkan ke dalam gelas kimia yang lain dan dilarutkan dengan akuademin sebanyak 5 mL. Larutan ini disebut dengan larutan B. Massa reaktan tersebut didasarkan pada kode B, dan untuk massa reaktan berdasarkan rasio yang lain terlampir di lampiran 3.

3.5.1.2. Preparasi larutan dengan prosedur 2

Preparasi ini merupakan proses persiapan larutan logam dan ligan sebelum dilakukan sintesis menggunakan prosedur 2. Prosedur 2 merupakan prosedur dimana larutan garam logam direaksikan dengan malonat terlebih dahulu dan dilanjutkan dengan penambahan larutan tiosianat. Dalam preparasi ini, dilakukan penimbangan massa semua reaktan terlebih dahulu. Penimbangan massa didasarkan oleh rasio mol yang digunakan. Salah satu dari rasio mol yang digunakan adalah rasio 1:2:1 (Kode B). Langkah pertama adalah penimbangan massa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seberat 100 mg dan $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ seberat 40 mg. Kedua senyawa tersebut dimasukkan dalam 1 gelas kimia dan dilarutkan dengan akuademin sebanyak 5 mL. Larutan ini disebut dengan larutan A. Langkah berikutnya yaitu penimbangan KSCN seberat 80 mg dan dimasukkan ke dalam gelas kimia yang lain dan dilarutkan dengan akuademin sebanyak 5 mL. Larutan ini disebut dengan larutan B. Massa reaktan tersebut didasarkan pada kode B, dan untuk massa reaktan berdasarkan rasio yang lain terlampir di lampiran 3.

3.5.2. Sintesis senyawa kompleks nikel(II)

Setelah preparasi reaktan selesai, maka dilakukan pemanasan terhadap kedua larutan tersebut diatas penangas air. Pemanasan ini dilakukan hingga kedua larutan mendidih.

Setelah mendidih, maka dilakukan pencampuran kedua larutan tersebut dalam keadaan panas. Pencampuran dilakukan dari larutan B

yang dituang ke gelas kimia larutan A. Setelah dicampur, kemudian dilakukan pemanasan selama 1 jam hingga volume total larutan menjadi setengah dari volume awal. Selama pemanasan juga dilakukan pengadukan diatas pemanas dengan bantuan pengaduk magnet. Hal ini dilakukan agar reaksi dapat berlangsung lebih cepat antara larutan A dan larutan B sesaat setelah keduanya dicampurkan. Setelah volume berkurang, larutan didiamkan dalam suhu ruang selama 5 menit dan dilakukan penyaringan apabila terdapat endapan saat didiamkan. Filtrat yang lolos dari penyaringan dimasukkan dalam botol sampel dan diberi label, kemudian didiamkan dalam kondisi tertutup selama 1 minggu hingga terbentuk endapan. Bila tidak terbentuk endapan, tutup dibuka dan dibiarkan hingga pelarut menguap dan menghasilkan endapan (dengan waktu maksimum 4 minggu).

Prosedur ini diulangi dengan menggunakan variasi pelarut metanol dan dilakukan duplo untuk masing-masing perlakuan. Prosedur yang sama juga dilakukan terhadap rasio mol yang lain (tercantum di lampiran 3).

3.5.3. Karakterisasi produk hasil sintesis

Produk yang dihasilkan dari semua perlakuan dalam penelitian ini dilakukan karakterisasi menggunakan 2 alat yaitu Spektrofotometer FT-IR dan SSA. Untuk karakterisasi FT-IR dilakukan di Lab Instrumen Universitas Brawijaya, sedangkan SSA dilakukan di laboratorium uji Perum JASA TIRTA Malang.

3.5.4. Karakterisasi dengan FT-IR

Untuk karakterisasi FT-IR, mula-mula sampel ditimbang 10 mg. Sampel ini kemudian digerus dalam serbuk KBr dan dari gerusan tersebut diambil sedikit untuk dilakukan penipisan atau pengepresan di alat pengepres. Setelah dipres akan terbentuk lapisan tipis di tengah-tengah alat pengepres. Lalu alat pengepres dimasukkan dalam FT-IR untuk dianalisa serapannya sehingga berbentuk garis spektra di rentang panjang gelombang 400 cm^{-1} hingga 4000 cm^{-1} . Spektra tersebut kemudian diinterpretasi gugus fungsinya berdasarkan jenis serapannya pada panjang gelombang tertentu dimana serapan itu muncul.

3.5.5. Karakterisasi dengan SSA

Untuk karakterisasi dengan SSA, sampel ditimbang 10 mg dan dilarutkan dalam 100 mL. Setelah dilarutkan, dipipet sebanyak 30 mL untuk tiap sampel. Lalu dianalisa dengan SSA setelah dilakukan analisa larutan bakunya. Untuk pembuatan larutan baku dilakukan dalam konsentrasi 0,0 ; 1,0 ; 5,0 ; 10,0 ; 15,0 dan 20,0 (ppm). Untuk 0,0 ppm menggunakan air tanpa ada proses pelarutan garam nikel. Kemudian membuat larutan induk Ni^{2+} 100 ppm dengan melarutkan garam $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seberat 0,4050 g hingga 100 mL di labu ukur 100 mL. Larutan baku 1 ppm dibuat dengan memipet sebanyak 1 mL larutan induk Ni^{2+} 100 ppm dan ditambah air hingga 100 mL di labu ukur 100 mL. Larutan baku 5 ppm dibuat dengan memipet sebanyak 5 mL larutan induk Ni^{2+} 100 ppm dan ditambah air hingga 100 mL di labu ukur 100 mL. Larutan baku 10 ppm dibuat dengan memipet sebanyak 10 mL larutan induk Ni^{2+} 100 ppm dan ditambah air hingga 100 mL di labu ukur 100 mL. Larutan baku 15 ppm dibuat dengan memipet sebanyak 15 mL larutan induk Ni^{2+} 100 ppm dan ditambah air hingga 100 mL di labu ukur 100 mL. Larutan baku 20 ppm dibuat dengan memipet sebanyak 20 mL larutan induk Ni^{2+} 100 ppm dan ditambah air hingga 100 mL di labu ukur 100 mL.

Setelah larutan baku diukur dengan SSA, kemudian dilakukan analisa serapan pada masing-masing sampel hasil sintesis. Hasilnya diplotkan pada kurva standar yang telah diperoleh sebelumnya.

3.5.6. Analisa data

Dalam analisa data ini, hasil karakterisasi dari FT-IR dan SSA dijadikan acuan untuk memastikan apakah telah terbentuk senyawa baru. Target dari penelitian ini adalah terbentuknya kompleks nikel-malonat-tiosianat yang ditunjukkan dengan adanya serapan serapan ikatan karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) dan $-\text{C}\equiv\text{N}$ yang menandakan adanya ligan malonat dan tiosianat. Analisa dengan SSA menunjukkan kadar logam nikel dalam masing-masing sampel. Dengan menggabungkan hasil dari kedua karakterisasi tersebut selanjutnya dilakukan analisa data untuk memastikan apakah senyawa target telah berhasil disintesis atau tidak.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa kompleks nikel(II) dengan ligan malonat dan tiosianat menggunakan berbagai variasi pelarut dan rasio mol Ni:SCN:Mal. Pemvariasian ini dilakukan untuk mendapatkan formulasi yang tepat dalam proses sintesis senyawa kompleks nikel(II) dengan ligan malonat dan tiosianat.

4.1. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut air dengan rasio mol 1:0:1, 1:2:1, 1:4:1, 1:6:1

Dalam proses sintesis kompleks ini, digunakan akuademin (*demineralized water*) sebagai pelarut. Akuademin dipilih karena dalam pelarut tersebut tidak mengandung mineral alkali maupun alkali tanah yang dikhawatirkan dapat mempengaruhi hasil sintesis yang dilakukan. Hasil pengamatan sintesis dengan pelarut air dengan rasio mol 1:0:1 (Kode A), 1:2:1 (Kode B), 1:4:1 (Kode C) dan 1:6:1 (Kode D) ditunjukkan pada tabel 4.1 berikut:

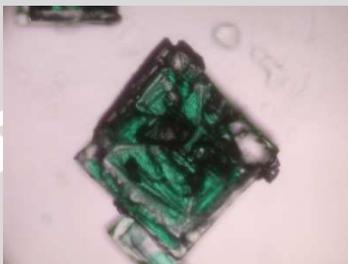
Tabel 4.1. Hasil pengamatan sintesis kompleks rasio kode A, B, C dan D dengan pelarut air

No	Rasio Mol (Ni:SCN:Mal)	Hasil
1	1:0:1 (Kode A)	√
2	1:2:1 (Kode B)	-
3	1:4:1 (Kode C)	√
4	1:6:1 (Kode D)	√

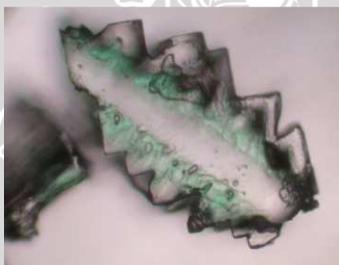
Ket: (√) = terbentuk endapan hijau; (-) = tidak terbentuk endapan

Rasio mol untuk tahap sintesis awal adalah Ni:SCN:Malonat 1:0:1 (Kode A), 1:2:1 (Kode B), 1:4:1 (Kode C) dan 1:6:1 (Kode D). Dari keempat rasio tersebut dapat diketahui adanya peningkatan rasio mol SCN⁻. Peningkatan rasio ini bertujuan untuk melihat adanya pengaruh dari konsentrasi ion tiosianat dalam pembentukan senyawa kompleks nikel(II) disamping adanya ligan malonat. Hasil dari proses ini selama ± 4-5 minggu proses sintesis hingga volume pelarut

berkurang hingga ± 1 mL. Dari tabel 4.1 terlihat adanya endapan di Kode A berupa serbuk hijau dan endapan berupa kristal berwarna campuran antara hijau dan bening untuk kode C dan D. Sedangkan untuk kode B tidak terdapat endapan. Berikut adalah gambar hasil sampel kode C dan D dengan perbesaran 40x menggunakan mikroskop cahaya:



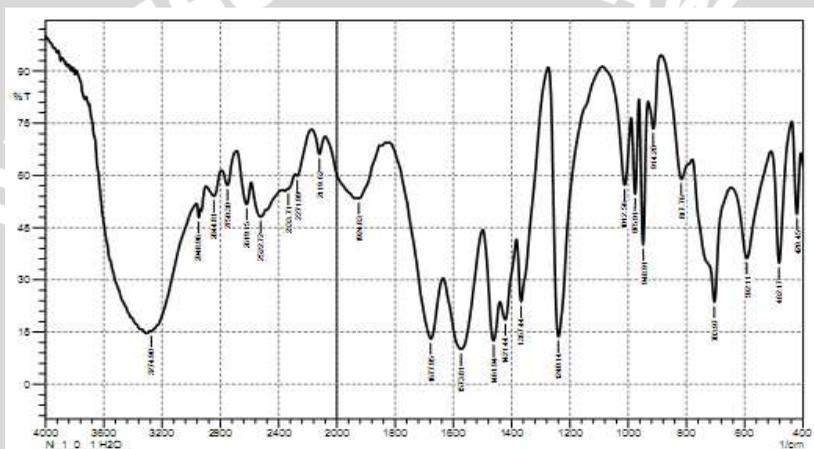
Gambar 4.1. Endapan serupa kristal dari kode C dengan pelarut air



Gambar 4.2. Endapan serupa kristal dari kode D dengan pelarut air

Apabila dianalisa secara fisik, ada bagian yang berwarna hijau dan bening. Pada dasarnya hasil yang diinginkan seharusnya berwarna hijau dominan. Namun ada bagian yang tidak berwarna (bening) yang disebabkan karena KSCN ikut membentuk reaktan semula membentuk kristal bening ketika larutan sudah sangat jenuh. Sedangkan warna hijau adalah senyawa nikel(II) yang juga mengendap bersama kristal KSCN. Adanya endapan kristal ketika larutan sudah jenuh menunjukkan bahwa kelarutan senyawa nikel dalam air cukup besar dan konstanta dielektrik air yang besar juga yaitu 80,10 [3] sehingga dibutuhkan kondisi khusus dalam proses pengkristalannya. Kondisi yang dimaksud disini adalah kondisi lain yang tidak dilakukan dalam penelitian ini seperti suhu lingkungan dan pH larutan [8].

Karena produk yang dihasilkan di kode C dan D tidak memberikan hasil berupa kristal hijau menyeluruh, maka karakterisasi FT-IR hanya dilakukan pada kode A. Karena hasil karakterisasi di kode A ini akan dijadikan sebagai acuan adanya malonat sebagai ligan pada rasio lain yang menghasilkan endapan baik berupa kristal atau amorf yang berwarna hijau menyeluruh maupun dominan. Berikut adalah gambar hasil karakterisasi FT-IR kode A dengan pelarut air yang ditunjukkan oleh gambar 4.3 dan data serapan FT-IR kode A dengan pelarut air pada tabel 4.2:

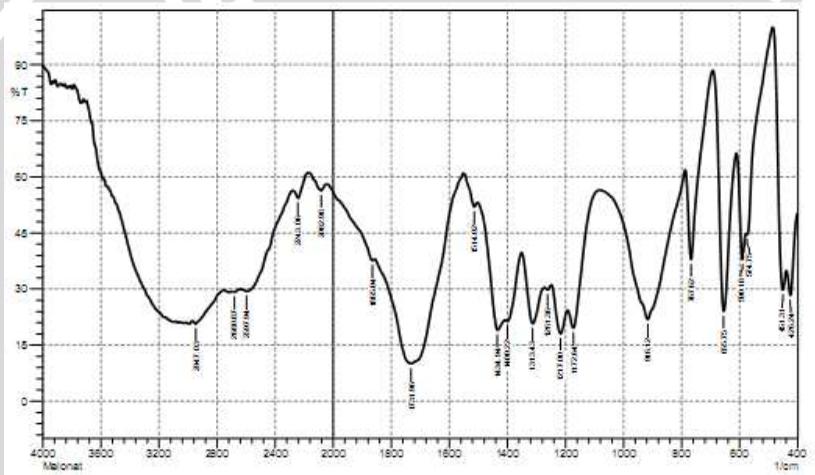


Gambar 4.3. Hasil karakterisasi FT-IR Kode A dengan pelarut air

Tabel 4.2. Data puncak serapan IR hasil kode A dengan pelarut air.

Puncak serapan pembeding [8]	Puncak pada bil. gelombang (cm ⁻¹)	Interpretasi
3195,83	3274,90	-OH pada H ₂ O
2922,94	2948,96	-CH sp ³
1667,55	1677,95	-O-C=O asimetris
1576,20	1573,81	-O-C=O simetris
1454,48	1421,44	-CH ₂ - (<i>scissoring</i>)
1284,57	1240,14	-CH ₂ - (<i>bending</i>)

Sebelum serapan kode A tersebut digunakan sebagai acuan adanya malonat sebagai ligan, maka terlebih dahulu dibandingkan dengan data serapan asam malonat murni. Karena bila terjadi pergeseran serapan terutama pada ikatan karbonil ($-O-C=O$) malonat dari 1700 cm^{-1} menuju panjang gelombang yang lebih kecil, maka dapat diasumsikan bahwa endapan hijau yang dihasilkan adalah senyawa Nikel-malonat. Sebagai pembanding, maka ditunjukkan gambar puncak serapan IR asam malonat pada gambar 4.4 dan data serapan $-C=O$ dan $-OH$ karboksilat ditunjukkan pada tabel 4.3:



Gambar 4.4. Hasil serapan IR dari asam malonat

Tabel 4.3. Data puncak serapan IR asam malonat

Puncak pada bil. gelombang (cm^{-1})	Interpretasi
2800-3200	-O-H karboksilat
1731	-O-C=O

Serapan asam malonat yang dibandingkan dengan hasil karakterisasi rasio 1:0:1 (kode A) memiliki perbedaan yang signifikan di daerah 2800 cm^{-1} hingga 3200 cm^{-1} . Serapan asam malonat melebar karena adanya ikatan $-OH$ karboksilat yang terdapat pada senyawa asam malonat. Serapan melebar semacam ini merupakan serapan khas dari setiap senyawa asam karboksilat.

Namun serapan melebar ini tidak terdapat pada serapan IR rasio 1:0:1. Hal ini menandakan bahwa pada saat proses sintesis terjadi ionisasi asam malonat menjadi ion malonat ($C_3H_2O_4^{2-}$) dan 2 ion H^+ . Dari terionisasinya asam malonat menjadi ion malonat, terdapat kemungkinan terjadinya ikatan koordinasi antara ion malonat dengan Ni^{2+} . Ikatan ini dapat dibuktikan karena adanya pergeseran serapan karbonil yang pada awalnya berada di daerah 1731 cm^{-1} menjadi 1677 cm^{-1} . Pergeseran serapan ini akan terjadi apabila terdapat ikatan koordinasi antara logam nikel dan ion malonat [6].

Karena dari serapan gugus fungsi asam malonat yang ada relatif sama dan terdapat pergeseran panjang gelombang gugus karbonil pada hasil karakterisasi kode A, maka data serapan IR tersebut dapat digunakan sebagai dasar perbandingan dalam karakterisasi IR dari semua hasil dari penelitian ini.

4.2. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut metanol dengan rasio mol 1:0:1, 1:2:1, 1:4:1 dan 1:6:1

Metanol dipilih sebagai pelarut kedua selain air karena sifat dari metanol yang cukup reaktif dalam pelepasan ion OH^- dalam tiap reaksinya serta memiliki sifat kepolaran yang berbeda dengan air sehingga dapat digunakan sebagai pelarut perbandingan untuk pengkondisian yang tepat dalam sintesis kompleks nikel(II). Hasil pengamatan sintesis dengan pelarut metanol dengan rasio mol 1:0:1 (Kode A), 1:2:1 (Kode B), 1:4:1 (Kode C) dan 1:6:1 (Kode D) ditunjukkan pada tabel 4.4 berikut:

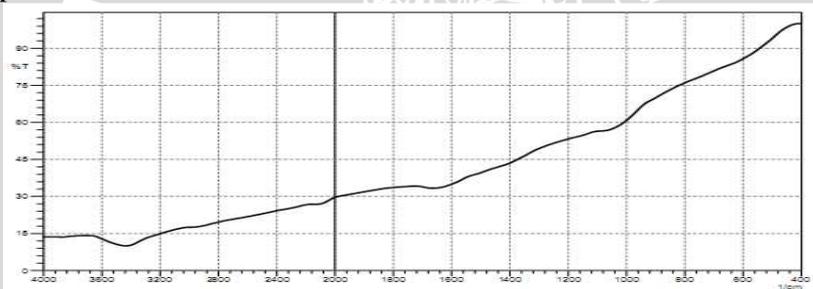
Tabel 4.4. Hasil pengamatan sintesis kompleks kode A, B, C dan D dengan pelarut metanol

No	Rasio Mol (Ni:SCN:Mal)	Hasil
1	1:0:1 (Kode A)	-
2	1:2:1 (Kode B)	-
3	1:4:1 (Kode C)	-
4	1:6:1 (Kode D)	-

Ket: (√) = terbentuk endapan hijau; (-) = tidak terbentuk endapan

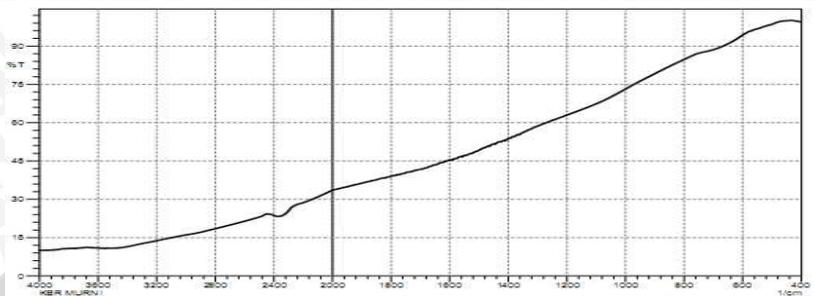
Proses sintesis menggunakan pelarut metanol dengan rasio mol 1:0:1 (kode A), 1:2:1 (kode B), 1:4:1 (kode C), 1:6:1 (kode D) tidak diperoleh endapan senyawa kompleks Ni(II) sama sekali, meskipun target dari penelitian ini didapatkan hasil berupa endapan kompleks berwarna hijau baik dalam bentuk kristal maupun amorfnya. Hal ini disebabkan selain massa reaktan yang relatif kecil, kemungkinan besar juga karena kelarutan kompleks yang besar dalam pelarut metanol.

Dari seluruh proses sintesis yang telah dilakukan dengan menggunakan pelarut metanol pada kode A, B, C dan D, justru terdapat endapan putih tepat saat pencampuran semua senyawa dilakukan. Endapan putih tersebut kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan FT-IR. Berikut adalah hasil serapan IR dari endapan putih yang dihasilkan saat proses sintesis kompleks nikel(II) dengan pelarut metanol:



Gambar 4.5. Serapan IR dari endapan putih saat sintesis kompleks dengan pelarut metanol pada semua rasio

Dari hasil serapan tersebut bisa disimpulkan bahwa endapan putih tersebut merupakan senyawa KCl yang mengendap di pelarut metanol. Untuk memperkuat pernyataan tersebut, berikut adalah serapan IR dari senyawa pelet KBr murni yang memiliki kemiripan sifat dengan KCl:



Gambar 4.6. Serapan IR dari pelet KBr murni

Sedangkan faktor yang menyebabkan sintesis dengan pelarut metanol tidak memberikan hasil berupa endapan berwarna hijau dan justru menghasilkan endapan KCl karena disebabkan oleh konstanta dielektrik metanol yang lebih rendah dibandingkan air, sehingga senyawa yang berikatan ionik seperti KCl mengendap dalam pelarut metanol yang bersifat nonpolar. Hal ini yang menyebabkan proses kristalisasi dari kompleks tidak terbentuk [35].

4.3. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut air dengan rasio mol 1:0:2, 1:2:2, 1:4:2, 1:6:2

Proses sintesis dengan rasio 1:0:2 (Kode E), 1:2:2 (Kode F), 1:4:2 (Kode G) dan 1:6:2 (Kode H) dengan pelarut air ini merupakan suatu variasi pembandingan dengan hasil dari rasio mol sebelumnya yaitu 1:0:1, 1:2:1, 1:4:1, 1:6:1. Karena adanya peningkatan konsentrasi malonat diperkirakan memberi pengaruh yang signifikan daripada rasio awal dimana konsentrasi malonat dalam sintesis sebelumnya relatif rendah. Hasil pengamatan dari rasio 1:0:2, 1:2:2, 1:4:2, 1:6:2 ditunjukkan pada tabel 4.5:

Tabel 4.5. Hasil pengamatan sintesis kompleks kode E, F, G dan H dengan pelarut air

No	Rasio Mol (Ni:SCN:Mal)	Hasil
1	1:0:2 (Kode E)	√
2	1:2:2 (Kode F)	√
3	1:4:2 (Kode G)	√
4	1:6:2 (Kode H)	√

Ket: (√) = terbentuk endapan hijau; (-) = tidak terbentuk endapan

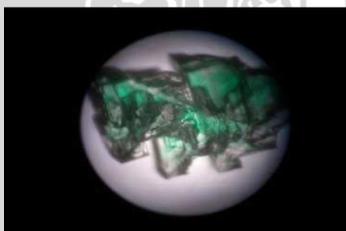
Dari semua proses yang telah dilakukan, keempat rasio tersebut memberikan endapan berupa kristal hijau untuk kode E dan kristal berwarna campuran hijau dan bening untuk kode F, G dan H. Berikut adalah gambar untuk masing-masing hasil keempat sampel tersebut dengan perbesaran 40x menggunakan mikroskop:



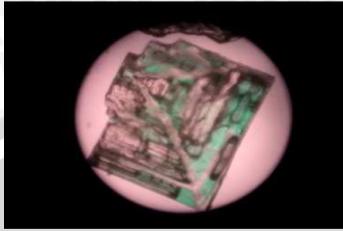
Gambar 4.7. Endapan serupa kristal dari kode E dengan pelarut air



Gambar 4.8. Endapan serupa kristal dari kode F dengan pelarut air

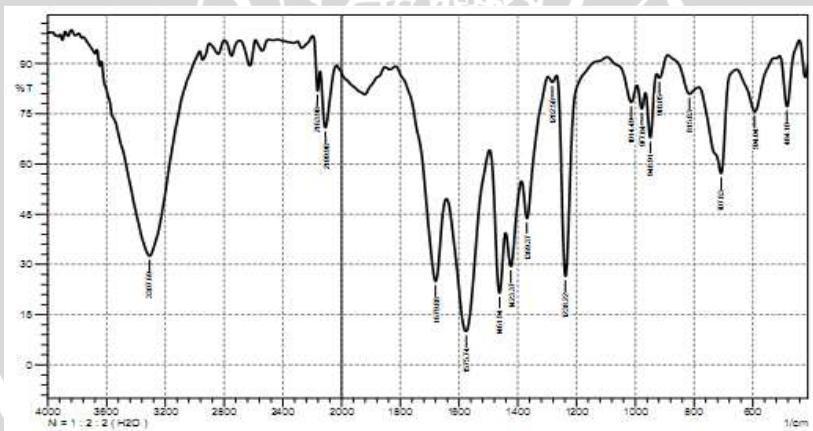


Gambar 4.9. Endapan serupa kristal dari kode G dengan pelarut air



Gambar 4.10. Endapan serupa kristal dari kode H dengan pelarut air

Dari keempat hasil tersebut, terlihat bahwa peningkatan konsentrasi malonat tidak begitu memberi perubahan yang signifikan secara fisik pada produk bila dibandingkan dengan hasil dari kode C dan D. Adanya warna hijau dalam hasil tersebut menunjukkan bahwa senyawa nikel masih terjebak dalam kristal bening KSCN. Kemudian satu diantara keempat sampel tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan FT-IR. Rasio yang dipilih adalah kode F. Karena produk pada kode F ini memiliki warna hijau yang cukup banyak dan menyeluruh rata bila dibandingkan dengan kode G dan H yang terlihat masih banyak warna bening. Berikut adalah hasil karakterisasi dari kode F dengan pelarut air yang ditunjukkan gambar 4.11 dan data serapan IR kode F ditunjukkan pada tabel 4.6:



Gambar 4.11. Hasil karakterisasi FT-IR hasil kode F dengan pelarut air

Tabel 4.6 Data puncak serapan IR hasil kode F dengan pelarut air.

Puncak serapan pembanding (cm ⁻¹) [8]	Serapan sampel (cm ⁻¹)	Interpretasi
3195,83	3307,90	-OH pada H ₂ O
1667,55	1679,88	-O-C=O (asimetris)
1576,20	1575,74	-O-C=O (simetris)
1454,48	1461,94	-CH ₂ (<i>scissoring</i>)
1284,57	1238,22	-CH ₂ (<i>bending</i>)
571,93	594,04	M-H ₂ O

Dari hasil serapan kode F ini, terdapat beberapa kemiripan dengan kode A. Kemiripan ini tampak dari adanya serapan dari ligan malonat yang spesifik di 1679 cm⁻¹ dari -C=O. Serapan ini menunjukkan bahwa malonat bertindak sebagai ligan dalam kompleks karena karbonil yang berikatan dengan logam akan mengalami pergeseran panjang gelombang karena adanya efek vibrasi dari atom pusat [6]. Selain itu terdapat ikatan logam dengan H₂O sebagai ligan yang ditunjukkan dengan adanya serapan di 594,04 cm⁻¹ sehingga pada kode F dengan pelarut air terbentuk senyawa nikel(II) dengan ligan malonat dan H₂O, namun disertai pengotor berupa padatan tiosianat yang mengendap kembali membentuk reaktan semula. Endapan tiosianat ini disebabkan karena konsentrasi ion tiosianat terlampaui kecil sehingga tidak dapat berikatan dengan nikel karena terdesak oleh adanya karbonil dari ion malonat [7]. Sedangkan untuk hasil karakterisasi SSA, kadar logam nikel pada hasil sintesis rasio 1:2:2 adalah 4,769 %. Kadar yang relatif kecil ini menandakan bahwa warna hijau pada kristal yang terbentuk adalah senyawa nikel yang menempel pada padatan tiosianat. Apabila kristal tersebut berwarna hijau menyeluruh hingga ke dalam kisi kristalnya, maka kadar nikel yang terdapat pada kristal seharusnya tinggi.

4.4. Hasil sintesis nikel(II) dengan menggunakan pelarut metanol dengan rasio mol 1:0:2, 1:2:2, 1:4:2, 1:6:2

Berdasarkan hasil dari kode A, B, C dan D dengan pelarut metanol yang tidak memberikan hasil akibat massa reaktan yang kecil, maka dilakukan penelitian lanjutan dengan meningkatkan

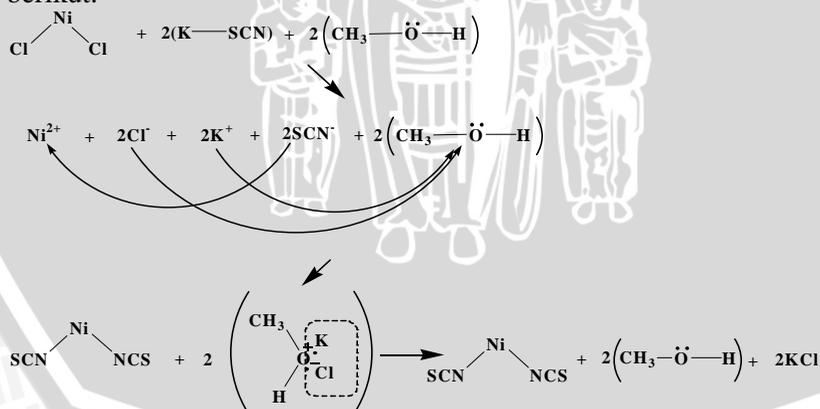
konsentrasi dari rasio mol malonat menjadi dua kali lipat dari rasio sebelumnya. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan hasil pembandingan sekaligus bertujuan untuk mendapatkan senyawa yang ditargetkan. Hasil pengamatan sintesis dengan pelarut metanol dengan rasio mol 1:0:2 (Kode E), 1:2:2 (Kode F), 1:4:2 (Kode G), 1:6:2 (Kode H) ditunjukkan pada tabel 4.7 berikut:

Tabel 4.7. Hasil pengamatan hasil kode E, F, G dan H dengan pelarut metanol

No	Rasio Mol (Ni:SCN:Mal)	Hasil
1	1:0:2 (Kode E)	-
2	1:2:2 (Kode F)	-
3	1:4:2 (Kode G)	-
4	1:6:2 (Kode H)	-

Ket: (√) = terbentuk endapan hijau; (-) = tidak terbentuk endapan

Dari seluruh proses sintesis yang telah dilakukan dengan menggunakan pelarut metanol pada kode E, F, G dan H selama 5 minggu, tidak terdapat endapan baik berbentuk serbuk maupun kristal. Namun terdapat endapan putih ketika dilakukan pencampuran sama seperti di kode A, B, C dan D dengan pelarut metanol. Endapan ini merupakan endapan dari KCl hasil dari reaksi NiCl₂ dan KSCN. Mekanisme reaksi tersebut akan ditunjukkan pada gambar 4.12 berikut:



Gambar 4.12. Mekanisme pembentukan KCl dalam pelarut metanol

Sedangkan faktor yang menyebabkan sintesis dengan pelarut metanol tidak memberikan hasil berupa endapan meskipun massa reaktan ditingkatkan kemungkinan besar karena kelarutan senyawa Ni(II) sangat besar di pelarut metanol. Hal ini yang diperkirakan menyebabkan proses kristalisasi dari kompleks tidak terbentuk [35].

4.5. Hasil sintesis nikel(II) menggunakan pelarut air dan metanol dengan prosedur 2 pada rasio 1:2:2, 1:4:2, 1:6:2

Prosedur 2 dilakukan untuk memberi hasil pembandingan dengan sampel dari prosedur 1. Sebelumnya logam nikel direaksikan dengan KSCN terlebih dahulu, namun dalam prosedur ini logam nikel direaksikan dengan ligan malonat dahulu sebelum dicampur dengan larutan KSCN. Prosedur 2 juga dilakukan untuk mengetahui adanya pengaruh jalur reaksi terhadap produk hasil sintesis. Rasio yang digunakan adalah 1:2:2 (Kode F), 1:4:2 (Kode G) dan 1:6:2 (Kode H) dengan pelarut air dan metanol. Hasil pengamatan kode F, G dan H disajikan pada tabel 4.8 berikut:

Tabel 4.8. Hasil pengamatan kode F, G dan H dengan pelarut air dan metanol melalui prosedur 2

No	Rasio Mol (Ni:SCN:Mal)	Pelarut Air	Pelarut Metanol
1	1:2:2 (Kode F)	-	-
2	1:4:2 (Kode G)	-	-
3	1:6:2 (Kode H)	-	-

Ket: (√) = terbentuk endapan hijau; (-) = tidak terbentuk endapan

Setelah 4-5 minggu tidak diperoleh endapan baik berbentuk serbuk atau kristal. Hal ini membuktikan bahwa kemungkinan tidak diperolehnya senyawa yang diinginkan karena salahnya jalur reaksi (sebagaimana prosedur 1) adalah tidak tepat karena meskipun jalur reaksi dibalik, produk yang diinginkan tidak terbentuk.

4.6. Hasil sintesis nikel(II) menggunakan pelarut dimetilformamida (DMF) dengan rasio mol 1:4:2

Sintesis kompleks nikel(II) dengan pelarut DMF ini dilakukan untuk menjadi hasil perbandingan sintesis dengan menggunakan pelarut metanol pada sampel sebelumnya karena sifat dari kedua pelarut ini adalah non polar. Hasil pengamatan rasio mol 1:4:2 (Kode G) dengan pelarut DMF ditunjukkan pada tabel 4.9:

Tabel 4.9. Hasil pengamatan sintesis kompleks kode G dengan pelarut DMF

No	Rasio Mol (Ni:SCN:Mal)	Hasil
1	1:4:2 (Kode G)	-

Ket: (√) = terbentuk endapan hijau; (-) = tidak terbentuk endapan

Setelah dilakukan sintesis, tidak terdapat endapan dalam proses ini. Hal ini mengindikasikan bahwa pelarut DMF belum menghasilkan senyawa yang diinginkan.

Berdasarkan hasil pengamatan dan pembahasan, variabel dan parameter yang digunakan dalam penelitian ini belum menghasilkan formulasi yang tepat untuk mendapatkan senyawa yang diinginkan. Hal ini dimungkinkan karena penggunaan massa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang terlalu sedikit maupun pemilihan pelarut yang kurang tepat. Penggunaan massa yang terlalu sedikit dibandingkan dengan volume pelarut menyebabkan proses kristalisasi dari senyawa target semakin sulit karena larutan belum mencapai keadaan lewat jenuh. Dengan meningkatkan massa reaktan dan mengurangi volume pelarut, diharapkan senyawa target dapat diperoleh. Sedangkan penggunaan pelarut lain juga perlu dikaji, misalnya asetonitril, karena banyak senyawa kompleks yang dapat terbentuk dengan pelarut ini. Namun tidak menutup kemungkinan metode ini dapat menghasilkan produk yang diinginkan dengan memperhatikan faktor lain salah satunya adalah pH.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan karakterisasi FT-IR dapat disimpulkan bahwa senyawa yang dihasilkan rasio kode A (1:0:1) dan kode E (1:0:2) adalah senyawa Ni(II)-malonat sedangkan pada rasio yang lain, senyawa yang terbentuk belum diketahui secara pasti. Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa pelarut air dan metanol pada berbagai rasio mol dengan metode evaporasi bertahap yang dilakukan dalam penelitian ini belum menghasilkan produk yang diinginkan yaitu kompleks Nikel(II)-malonat-tiosianat.

5.2. Saran

Untuk mendapatkan produk yang diinginkan, perlu penggunaan massa reaktan yang lebih besar atau penggunaan pelarut lain. Variabel lain misalnya pH juga disarankan untuk dikaji lebih lanjut.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Behre, D., 2010, **2010 Ranking of Countries for Mining Investment**, *Behre Dolbear Inc*, USA.
- [2] Algoth, P., 2012, **Harga Nikel: Melonjak karena Regulasi RI Membedungkan**, <http://www.bisnis.com/articles/harga-nikel-melonjak-karena-regulasi-ri-membedungkan>, diakses tanggal 3 Juli 2012.
- [3] Svehla, G., 1979, **VOGEL'S Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis 5th edition**, Longman Inc, New York.
- [4] Scheel, H. J., 2003, **The Development of Crystal Growth Technology**, John Willey & Sons, Ltd.
- [5] Nisa', I., 2007, **Sintesis, Karakteristik dan Prediksi Struktur Senyawa Kompleks Kobalt(II) dengan Ligan Kuinolina atau Isokuinolina dan Tiosianat**, *Skripsi*, Jurusan Kimia, Universitas Negeri Malang, Malang.
- [6] Ristova, M., Gjorgji, P., Aleksandra, R and Bojan, S., 2009, **Vibrational Spectra of Hydrates of Some Metal(II) Malonates**, *Journal of Molecular Structure*, pp 93-99.
- [7] Martak, F., 2009, **Structural Study of Carboxylate Ligand Complexes**, *PhD Thesis*, Faculty of Mathematics and Natural Science, ITB, Bandung.
- [8] Mathew, V. Joseph, J. Jacob, S and Abraham, K.E., 2009, **The Growth and Spectral Studies of Nickel Malonate Crystals**, *Bulg. J. Phys*, vol 35, pp 303-311.
- [9] Malecki, J., Gron, T and Duda, H., 2011, **Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties of Thiocyanate**

Complexes of Mn(II), Ni(II) and Cu(II) with the 1-Methylimidazole Ligand, *Polyhedron*, vol 36, pp 56-68.

- [10] Robert, T and Stack, D, 1997, **C-H Bond Activation by Ferric Methoxide Complex: A Model for the Rate-Determining Step in the Mechanism of Lipoygenase**, *J.Am.Chem. Soc.*, vol 119, pp 8566-8567.
- [11] Yusthinus, T. Djulia, O. Muhamad, A dan Ismunandar., 2009, **Studi Teoretis Struktur Elektronik dan Sifat Transisi Spin Kompleks $[Fe(dpa)_2(NCS)_2]$** , *Jurnal Matematika dan Sains*, vol 14, no 2, pp 81-88.
- [12] Knetsch, D and Groeneveld, W., 1972, **Alcohol as Ligand. III. Complexes of Ethylene Glycol with Some Divalent Metal Halides**, *Inorganica Chimica Acta.*, vol 7, pp 81-87.
- [13] Iis, S. Djulia, O. Ismunandar dan Susanto, I., 2004, **Kajian Mekanisme Reaksi Kompleks Multi Inti $Fe^{II}-Mn^{II}-Cr^{III}$ Dengan Ligan Ion Oksalat Dan 2,(2'-pyridyl)quinoline dalam Pelarut Metanol dan Air**, Prosiding Seminar MIPA IV, ITB.
- [14] Flint, C and Goodgame, M., 1970, **Spectral and Magnetic Properties of Some Anhydrous Divalent Metal Thiocyanate and Their Methanol and Ethanol Complexes**, *J.Chem. Soc.A*, vol 15, pp 442-445.
- [15] Robson, R., 2000, **A Net-Based Approach to Coordination Polymers**, *Dalton Transactions, J. Chem.Soc.*, vol 21, pp 3735-3744.
- [16] James, S., 2003, **Metal – organic Framework**, *Chem. Soc, Rev* 32: 276-288.
- [17] Batten, S., Neville, S and Turner, D., 2009, **Coordination Polymers: Design, Analysis and Application**, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- [18] Herlin, P., Husni, C dan Rahma, D., 2010, **Penerapan Metode Kopresipitasi untuk Sintesis dan Investigasi Dielektrisitas Nanomaterial Mn_3O_4 Hausmanite untuk Peningkatan Kapasitas Superkapasitor**, Universitas Negeri Malang: Malang.
- [19] Suparni, S., 2009, **Bijih Nikel**, http://www.chem-is-try.org/materi_kimia/kimia-industri/bahan-baku-dan-produk-industri/bijih-nikel/, diakses tanggal 27 Juni 2012.
- [20] Lee, J.D., 1991, **Concise Inorganic Chemistry 4th edition**, Chapman and Hall, London.
- [21] Cotton, F.A., Geoffrey, W and Paul, L, 1995, **Inorganic Chemistry 3rd edition**, John Willey and Sons, New York.
- [22] Jack, D, 2005, **Carboxylic Acid Structure and Chemistry: Part 1, Principles of Drug Action**, Spring.
- [23] Catalina, R., Maria, H., Joaquin, S., Trinidad, L., Francesc, L and Miguel, J., 1999, **Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of the Three-dimensional Compound $[Na_2Ni(mal)_2(H_2O)_6]_n$ (H_2mal -malonic acid)**, *Inorganica Chimica Acta*, vol 326, no 20, pp 245–250.
- [24] Taro, S., 1996, **Kimia Anorganik**, alih bahasa Ismunandar, Iwanami Publishing Company, Tokyo.
- [25] Jing, C., You-Juan, Z., Bing-Chang, Q., Hui-Min, Z and Yu, Z, 2010, **Synthesis and Crystal of Two Transition Metal Complexes (M = Mn and Co) Containing Malonate and Reduced Imino Nitroxide Radicals**, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol 9, pp 1-5.
- [26] Shayma, A., Yang, F., Sadia, M and Eskender, 2009, **Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) And Cd(II) Mixed Ligand Complexes of 6-Aminopurine, Theophylline And Thiocyanate Ion, Preparation and Spectroscopic Characterization**, *Modern Applied Science*, vol. 4, no 12, pp 88-93.

- [27] Mohamed, M., Mohamed, E., Ewais, M and Nashat, M., 2008, **Spectrophotometric and Atomic Absorption Determination of Ramipiril, Enalapril Maleate and Fosinopril through Ternary Complex Formation with Molybdenum (V)-Thiocyanate (Mo(V)-SCN)**, *Chem Pharm Bull*, vol 11, no 56, pp 1521 – 1527.
- [28] Sun, Y., Zhang, H., Wang, L., Cao, Y., Zhang, S and Chen., Y, 2008, **Synthesis and Crystal Structure of a new Three-dimensional Thiocyanate Supramolecular Compound [Cd(phen)(NCS)(SCN)]_n**, *Chinese J Struct Chem*, vol. 27, no 1, pp 100-104.
- [29] Khopkar, S., 2002, **Konsep Dasar Kimia Analitik**. Alih Bahasa: A. Saptorahardjo. hal 201-204,237-240, Universitas Indonesia-Press: Jakarta.
- [30] Settle, F. A., 1997, **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**, Prentice Hall, PTR, New Jersey, 247-250, 341-343.
- [31] Sastrohamidjojo, H., 1992, **Dasar-Dasar Spektrokopi**, Liberty, Yogyakarta.
- [32] Fatimah, R., 2009, **Analisa Kadar Besi (Fe) dan Tembaga (Cu) dalam air Zam-Zam secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)**, *Skripsi*, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- [33] Kerber, 1993, **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**, 2nd Ed., The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk.
- [34] Basset, J., Denney, R.C., Jeffrey, G.H dan Mendham, G.H., 1994. **Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik**, Alih bahasa : A. Hadyana Pudjatmaka. Penerbit Buku Kedokteran, Jakarta.

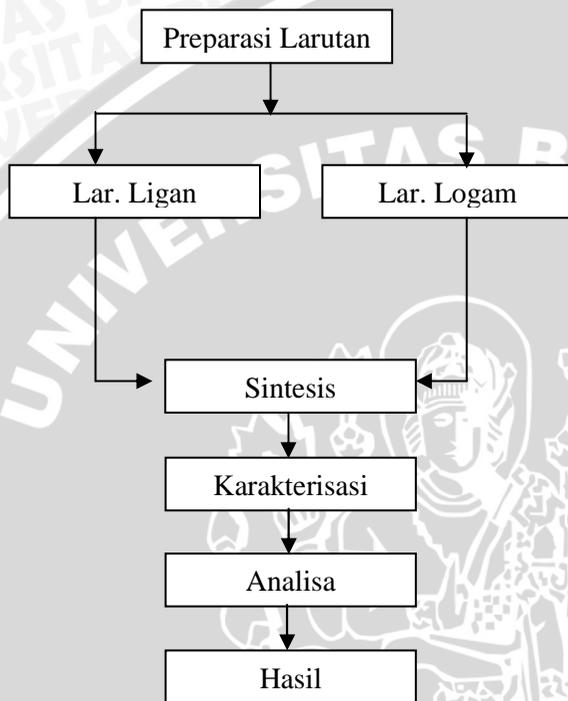
[35] Qian, S., Rong, C., Xing, L., Junhua, L., Maochun, H and Zhongning, C., 2002, **Synthesis, Structure, Electrochemistry and Magnetic Properties of Chain-like Dicyanamide Manganese(III) and Iron(III) Complexes with Salen Ligand**, *New J. Chem*, vol 26, pp 1397-1401.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



LAMPIRAN

Lampiran 1. Skema kerja penelitian



Lampiran 2. Prosedur Pembuatan Senyawa Koordinasi Nikel(II)-Malonat-Tiosianat (Ni:SCN:Malonat = 1:2:1, pelarut air)

2.1. Preparasi Larutan Logam dan Larutan Ligan

100 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Dimasukkan dalam gelas kimia 25 mL
- ditambahkan 80 mg KSCN
- ditambahkan 5 mL air dan diaduk hingga larut (apabila tidak larut maka larutan dipanaskan)

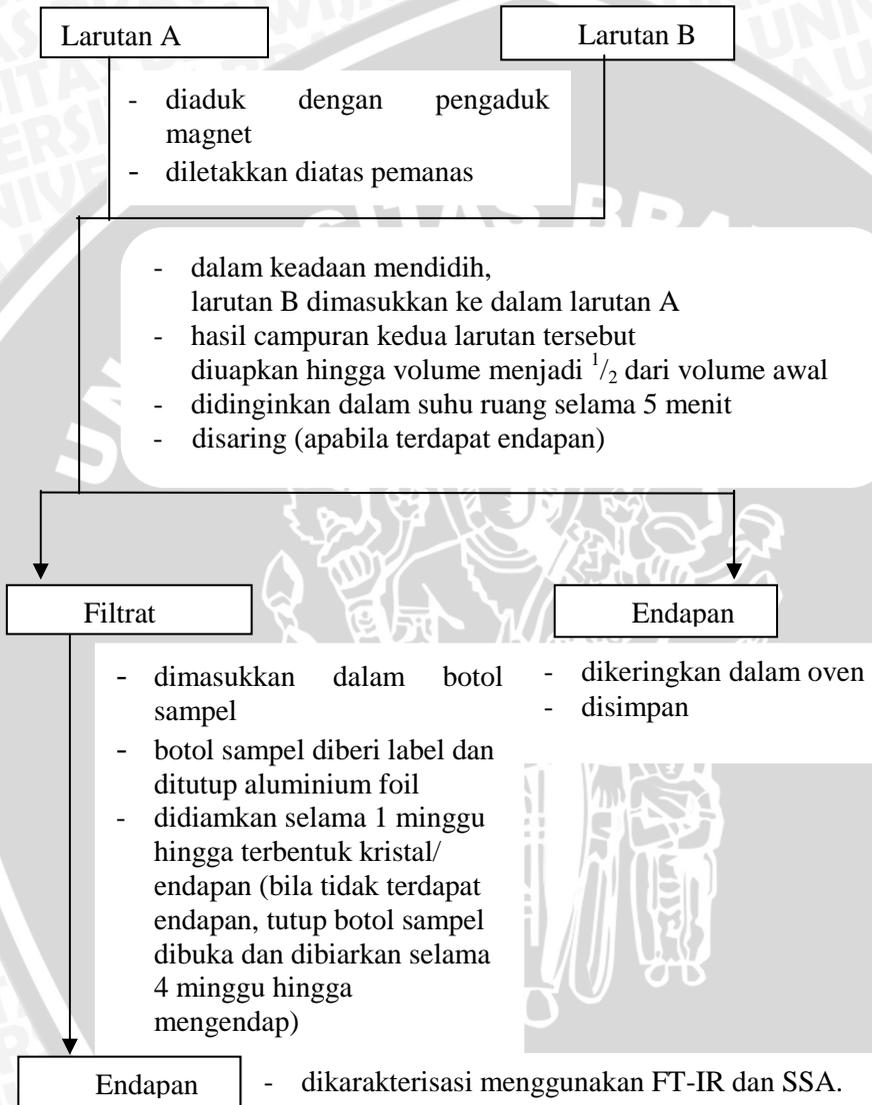
Larutan A ($\text{NiCl}_2 + \text{KSCN}$)

40 mg $\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$

- dimasukkan dalam gelas kimia 25 mL
- ditambahkan 5 mL air dan diaduk hingga larut (apabila tidak larut maka larutan dipanaskan)

Larutan B (larutan malonat)

2.2. Sintesis Senyawa Kompleks Ni(II)



- Prosedur diatas diulangi dengan menggunakan variasi pelarut metanol
- Prosedur dan variasi yang sama juga dilakukan terhadap rasio mol (Ni:SCN:Malonat = 1:0:1), (Ni:SCN:Malonat = 1:4:1), (Ni:SCN:Malonat = 1:6:1).
 - (Ni:SCN:Malonat = 1:0:1) menggunakan 0,0 mg KSCN
 - (Ni:SCN:Malonat = 1:4:1) menggunakan 160 mg KSCN
 - (Ni:SCN:Malonat = 1:6:1) menggunakan 240 mg KSCN
- Massa asam malonat yang digunakan untuk rasio (Ni:SCN:Malonat) = 1:0:2 ; 1:2:2 ; 1:4:2 dan 1:6:2 masing-masing seberat 80 mg.

Tabel L.1.1 Tabel massa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KSCN dan $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ yang ditimbang untuk masing-masing rasio

Rasio		Massa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Massa KSCN (mg)	Massa $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ (mg)
Kode A	1:0:1	100	0	40
Kode B	1:2:1	100	80	40
Kode C	1:4:1	100	160	40
Kode D	1:6:1	100	240	40
Kode E	1:0:2	100	0	80
Kode F	1:2:2	100	80	80
Kode G	1:4:2	100	160	80
Kode H	1:6:2	100	240	80

Lampiran 3. Perhitungan preparasi larutan

3.1. Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio

1:0:1.

$$\text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,71 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr HOOCCH}_2\text{COOH} = 104,07 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr KSCN} = 97,18 \text{ g/mol}$$

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)
2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$\frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr asam malonat g/mol}}$$

$$\frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0437 \text{ g}$$

3.2 Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio

1:2:1.

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)
2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$\frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$\frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0437 \text{ g}$$

3. Penghitungan massa KSCN (rasio 1:2:1) dengan rumus :

2.
$$\frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{\text{Mr. KSCN g/mol}}$$

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{97,18 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa KSCN} = \frac{2 \cdot 0,10 \text{ g} \cdot 97,18 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0818 \text{ g}$$

3.3 Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:4:1.

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)
2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$\frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$\frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$\frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0437 \text{ g}$$

3. Penghitungan massa KSCN (rasio 1:4:1) dengan rumus :

$$4. \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{\text{Mr. KSCN g/mol}}$$

$$4. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{97,18 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa KSCN} = \frac{4 \cdot 0,10 \text{ g} \cdot 97,18 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,1635 \text{ g}$$

3.4 Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:6:1.

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)

2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$\frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$\frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0437 \text{ g}$$

3. Penghitungan massa KSCN (rasio 1:6:1) dengan rumus :

$$6 \cdot \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{\text{Mr. KSCN g/mol}}$$

$$6 \cdot \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{97,18 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa KSCN} = \frac{6 \cdot 0,10 \text{ g} \cdot 97,18 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,2452 \text{ g}$$

3.5 Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:0:2.

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)
2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$2 \cdot \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$2 \cdot \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{2 \cdot 0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0876 \text{ g}$$

3.6 Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:2:2.

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)
2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{2. 0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0876 \text{ g}$$

3. Penghitungan massa KSCN (rasio 1:2:2) dengan rumus :

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{\text{Mr. KSCN g/mol}}$$

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{97,18 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa KSCN} = \frac{2. 0,10 \text{ g} \cdot 97,18 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0818 \text{ g}$$

3.7 Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:4:2.

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)
2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{2. 0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0876 \text{ g}$$

3. Penghitungan massa KSCN (rasio 1:4:2) dengan rumus :

$$4. \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{\text{Mr. KSCN g/mol}}$$

$$4. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{97,18 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa KSCN} = \frac{4. 0,10 \text{ g} \cdot 97,18 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,1635 \text{ g}$$

3.8 Perhitungan massa nikel(II), KSCN dan asam malonat rasio 1:6:2.

1. Massa Ni yang digunakan adalah 0,1g (massa ini digunakan untuk semua perlakuan)
2. Penghitungan massa asam malonat dengan rumus :

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{\text{Mr. asam malonat g/mol}}$$

$$2. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa asam malonat}}{104,07 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa asam malonat} = \frac{2. 0,10 \text{ g} \cdot 104,07 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,0876 \text{ g}$$

3. Penghitungan massa KSCN (rasio 1:6:2) dengan rumus :

$$6. \frac{0,10 \text{ g}}{\text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{\text{Mr. KSCN g/mol}}$$

$$6. \frac{0,10 \text{ g}}{237,71 \text{ g/mol}} = \frac{\text{Massa KSCN}}{97,18 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa KSCN} = \frac{6. 0,10 \text{ g} \cdot 97,18 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} = 0,2452 \text{ g}$$

Lampiran 4. Perhitungan Preparasi Larutan baku untuk analisa SSA

4.1. Pembuatan Larutan Induk Ni²⁺ 100 ppm

$$\text{Ni}^{2+} 100 \text{ ppm} = 100\text{mg} / 1000 \text{ mL}$$

$$1000 \text{ mL Ni}^{2+} 100 \text{ ppm} = 100 \text{ mg Ni}^{2+} = 0,1 \text{ g}$$

Massa NiCl₂.6H₂O yang dibutuhkan =

$$(\text{Mr NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O} / \text{Ar Ni}) \times \text{massa Ni}$$

$$= (237,71 / 58,70) \times 0,1 \text{ g} = 0,4050 \text{ g}$$

4.2. Pembuatan Larutan Ni²⁺ 1 ppm dari larutan Ni²⁺ 100 ppm

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 100 \text{ ppm} = 100 \text{ mL} \times 1 \text{ ppm}$$

$$V_1 = 1 \text{ mL}$$

4.3. Pembuatan Larutan Ni²⁺ 5 ppm dari larutan Ni²⁺ 100 ppm

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 100 \text{ ppm} = 100 \text{ mL} \times 5 \text{ ppm}$$

$$V_1 = 5 \text{ mL}$$

4.4. Pembuatan Larutan Ni²⁺ 10 ppm dari larutan Ni²⁺ 100 ppm

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 100 \text{ ppm} = 100 \text{ mL} \times 10 \text{ ppm}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

4.5. Pembuatan Larutan Ni²⁺ 15 ppm dari larutan Ni²⁺ 100 ppm

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 100 \text{ ppm} = 100 \text{ mL} \times 15 \text{ ppm}$$

$$V_1 = 15 \text{ mL}$$

4.6. Pembuatan Larutan Ni²⁺ 20 ppm dari larutan Ni²⁺ 100 ppm

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$V_1 \times 100 \text{ ppm} = 100 \text{ mL} \times 20 \text{ ppm}$$

$$V_1 = 20 \text{ mL}$$

Lampiran 5. Perhitungan kadar nikel murni dalam senyawa garam $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Diketahui:

Mr. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,71 \text{ g/mol}$

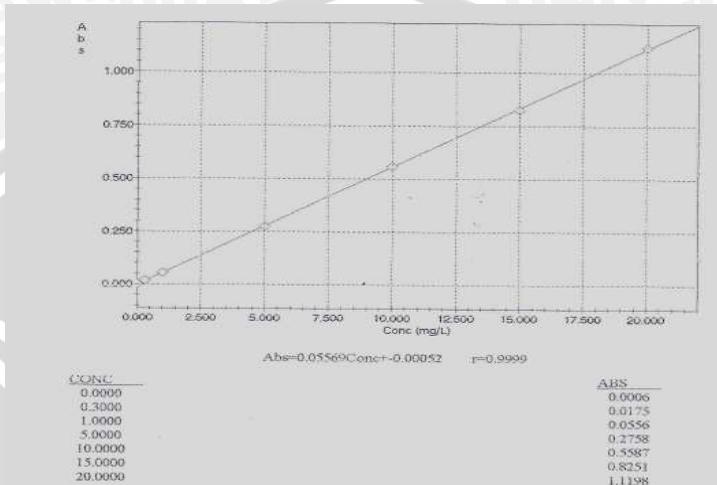
Ar. Ni = 58,71 g/mol

Perhitungan:

$$\text{Kadar Ni (\%)} \text{ dalam } \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{58,71 \text{ g/mol}}{237,71 \text{ g/mol}} \cdot 100\% = \mathbf{24,69\%}$$



Lampiran 6. Perhitungan kadar nikel menggunakan data dari karakterisasi SSA



Gambar L.6.1 Kurva Baku SSA logam Nikel

Tabel L.6.1 Hasil serapan SSA sampel kode F

Action	Sample Id	Abs
UNK	01:02:02	0,2661

Dari serapan SSA tersebut dapat dihitung kadar nikel dalam tiap 10mg hasil untuk rasio 1:2:2. Berikut adalah perhitungannya:

- ❖ Persamaan kurva baku yang diperoleh adalah $y = 0,05569x + 0,00052$
- ❖ Konsentrasi hasil yang diukur dari 10mg hasil dari kode F (rasio mol 1:2:2) yang dilarutkan dalam 100 mL air adalah sebagai berikut:
 - **Rasio 1:2:2** $\Rightarrow 0,2661 = 0,05569 \cdot \text{conc} + 0,00052$
 $\text{conc Ni} = 4,769 \text{ ppm}$

maka massa Ni dalam 10mg sampel = $((4,769\text{mg/L})/1000) \cdot 100\text{ml} = 0,4769\text{mg}$. Kemudian dihitung kadar dari Ni sebagai berikut:

%Ni untuk rasio 1:2:2 = $(0,4769 \text{ mg}/10\text{mg}) \times 100\% = \mathbf{4,769\%}$.