

**KINETIKA DAN MEKANISME REAKSI PEMBENTUKAN
KOMPLEKS Co(II), Ni(II) DAN Zn(II) DENGAN
LIGAN 2-(5-BROMO-2-PIRIDILAZO)-5-DIETILAMINOFENOL
PADA ANTARMUKA HEKSANA-AIR**

HAMIM

0304030235



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

DEPARTEMEN KIMIA

DEPOK

2008

**STUDI KINETIKA DAN MEKANISME REAKSI PEMBENTUKAN
KOMPLEKS Co(II), Ni(II) DAN Zn(II) DENGAN
LIGAN 2-(5-BROMO-2-PIRIDILAZO)-5-DIETILAMINOFENOL
PADA ANTARMUKA HEKSANA-AIR**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

HAMIM

0304030235



DEPOK

2008

SKRIPSI : KINETIKA DAN MEKANISME REAKSI
PEMBENTUKAN KOMPLEKS Co(II), Ni(II) DAN
Zn(II) DENGAN LIGAN 2-(5-BROMO -2-
PIRIDILAZO)-5-DIETILAMINOFENOL PADA
ANTARLUKA HEKSANA-AIR.

NAMA : HAMIM
NPM : 0304030235

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI
DEPOK, JULI 2008

Dr. YOKI YULIZAR
PEMBIMBING

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana:

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :

Skripsi ini aku persembahkan untuk orangtuaku yang telah mengorbankan segala sesuatu untuk Kehidupanku,,,,,,,,,,,,.

Untuk seluruh Chemholic di Seluruh Dunia, Selamat Menikmati Skripsi ini,,,,,,,,,

Buat Seseorang yang Telah Mengisi Hari-hari ku Selama 2 Tahun Terakhir ini, dengan Segala Senyumnya, Sedihnya, dan Cintanya,,

“Sesungguhnya Orang-orang Mukmin yang Sebenarnya adalah Mereka yang Beriman Kepada Allah dan rasul-Nya, Kemudian mereka Tidak Ragu-ragu, dan Mereka Berjihad dengan Harta dan Jiwanya di Jalan Allah. Mereka itulah Orang-orang yang benar.” (Q.S. Al-Hujarat : 15)

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum Wr. Wb.

Hidup Mahasiswa, Hidup Rakyat Indonesia

Dengan mengucapkan syukur Alhamdulillahirobbilalamin kehadiran Allah S.W.T yang Maha sumber kekuatan dan Maha pencipta Keindahan akhirnya penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini tepat pada waktunya dan hasil yang sebaik-baiknya.

Penulis adalah makhluk sosial yang selalu membutuhkan bantuan untuk menyelesaikan skripsi ini, untuk itu penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Ibu, *my single parent* yang dengan segala keterbatasannya mengiringi setiap langkah penulis dengan do'a, bimbingan, dan dukungan yang tidak pernah hentinya. Juga kepada kakak dan adik penulis dan keponakan-keponakanku, semoga semua jadi anak yang pintar.
2. Bapak DR.Yoki Yulizar, selaku Pembimbing satu-satunya, *the first and only my Sensei* yang dengan sabar telah banyak meluangkan waktunya dalam membimbing, memberi saran dan perhatian selama penelitian, ditengah segala kesibukan bapak.
3. Bapak Dr. Ridla Bakri, selaku Ketua Departemen Kimia FMIPA-UI.
4. Bapak Dr. Emil Budianto, selaku Pembimbing Akademik.
5. Ibu Dra. Tresye Utari, M. Si, selaku koordinator penelitian.

6. Ibu Prof. Dr. Endang A.sijati, Ibu Dra. Helmiyati, M. Si, dan Bapak Drs. Ismunaryo, M. Phil, selaku Penguji Skripsi.
7. Segenap dosen dan staff pengajar Departemen Kimia FMIPA UI atas segala bekal ilmu pengetahuan yang telah diberikan.
8. Teh Ina, Teh Cucu, pak Hedi, atas alat dan bahan yang dipinjamkan pak Kiri (sabar pak) dan seluruh staf TU atas keramahan dan bantuan selama ini.
9. Anak-anak Lab Afiliasi: Puji, Rasyid, Yudha, Rey, dll.
10. My lovely princess, Farida Hanum, kamulah anugerah terindahku.
11. Sahabatku Iman. Thanx selama ini, Man. dan K' Amel buat bantuannya, maaf merepotkan Ka.
12. Anak-anak Pak Yoki: Bernat, Nathgun, Ela, Redi.
13. Teman-teman penelitian lantai 3: Santi, Vena, Dina, Mbak' Isti, Nurofik, Nurhayati, Ratna, Lani, dll.
14. Teman-Teman penelitian lantai 4: Ari, Ami, Kurnia, Uthe, Vero, Eka, irwan, Citra, Atri, Janti, basit, wakhid, Danar, isal, Niezha, Tina, Vera, Dewi, Tya, Lindi, dll
15. Kepada teman-teman kimia angkatan '02, '03, '04, dan '05
16. Segenap keluarga Besar Bimbingan Belajar Salemba Group
17. Murid-muridku di Bimbingan Belajar Salemba Group cabang Depok II, jangan pernah ada kata menyerah untuk sebuah kesuksesan.
18. Dan kepada semua pihak yang tidak bisa disebutkan satu persatu

Penulis sadar skripsi ini masih jauh dari kata sempurna untuk itu berbagai saran, kritik, dan tanggapan positif akan penulis terima dengan senang hati.

Akhirnya penulis berharap semoga skripsi dapat berguna dan digunakan sebaik-baiknya demi perkembangan ilmu kimia Indonesia selanjutnya. Dan bisa menjadi sumber inspirasi untuk memperoleh masa depan yang lebih gemilang
Wassalamualaikum Wr. Wb.



Penulis
2008

ABSTRAK

Kinetika dan mekanisme reaksi pembentukan kompleks $M(II) : Co(II)$, $Ni(II)$ dan $Zn(II)$ dengan ligan 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5 dietilaminofenol (5-Br-PADAP atau HL) pada antarmuka heksana-air telah dipelajari melalui pengukuran spektrofotometri UV-Vis menggunakan metode *batch* dan metode *centrifugal liquid membrane* (CLM) spektrofotometri. Molar rasio pembentukan kompleks $Co(II)$, $Ni(II)$ dan $Zn(II)$ yang diperoleh adalah sama yaitu $[M] : [HL] = 1 : 2$, sehingga kompleks yang terbentuk adalah kompleks $Co(II)L_2$, $Ni(II)L_2$ dan $Zn(II)L_2$.

Melalui pembentukan kompleks dengan metode *batch* diketahui bahwa kompleks $Co(II)L_2$ yang terbentuk akan terlarut dalam fasa air dengan $\lambda_{maks} = 586$ nm, kompleks $Ni(II)L_2$ dapat terekstrak dalam fasa organik dengan $\lambda_{maks} = 508$ nm, sedangkan $Zn(II)L_2$ terbentuk sangat sedikit pada fasa air. Kelarutan kompleks $Zn(II)L_2$ pada kedua fasa sangat kecil.

Pembentukan kompleks dengan metode CLM dapat diamati melalui spektra absorpsi pada waktu tertentu. Metode CLM menghasilkan spektra absorpsi monomer kompleks $Co(II)L_2$ dengan $\lambda_{maks} = 574$ nm, monomer kompleks $Ni(II)L_2$ dengan $\lambda_{maks} = 550$ nm serta kompleks $Zn(II)L_2$ dengan $\lambda_{maks} = 566$ nm, spektra yang berbeda dengan metode *batch* ini menunjukkan bahwa kompleks-kompleks tersebut berada pada antarmuka.

Pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP yang diamati menggunakan metode CLM dipengaruhi oleh konsentrasi ion logam M(II), konsentrasi ligan dan pH. Dari hasil kinetika reaksi pembentukan monomer kompleks, dapat diketahui mekanisme reaksi yang terjadi pada antarmuka sistem heksana-air. Untuk pembentukan kompleks Co(II)L₂ diperoleh nilai K_{kmp} rata-rata sebesar $(7,87 \pm 1,5) \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Untuk pembentukan kompleks Ni(II)L₂ diperoleh nilai k_{kmp} rata-rata sebesar $(1,72 \pm 0,26) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sedangkan untuk pembentukan kompleks Zn(II)L₂ tidak diperoleh nilai konstanta laju reaksinya dikarenakan laju reaksi yang terlalu cepat.

Penggunaan ligan dengan konsentrasi tinggi pada pembentukan kompleks dapat menghasilkan J-aggregat kompleks (kumpulan kompleks), yang ditunjukkan dengan pergeseran panjang gelombang ke arah panjang gelombang yang lebih besar (pergeseran merah atau batokromik). Bilangan agregasi kompleks (N_{eff}) yang diperoleh untuk kompleks Co(II)L₂ adalah $N_{eff} = 3$ sedangkan untuk kompleks Ni(II)L₂ diperoleh nilai $N_{eff} = 4$.

Kata kunci : antarmuka cair-cair, ekstraksi cair-cair, metode *batch*, metode *centrifugal liquid membrane* spektrofotometri, J-aggregat, kompleks logam-piridilazo, konstanta laju reaksi, ligan 5-Br-PADAP.

xxi + 149 hlm.; gambar.; tabel.; lampiran.

Bibliografi: 36 (1966-2007)

DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR TABEL	xix
DAFTAR LAMPIRAN	xx
BAB I. PENDAHULUAN	1
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Unsur Transisi.....	7
2.2 Logam Kobalt (Co).....	9
2.3 Logam Nikel (Ni).....	10
2.4 Logam Zink (Zn).....	11
2.5 Ligan 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol atau 5- Br-PADAP	13
2.6 Heksana.....	14
2.7 Asam Askorbat.....	16
2.8 Kompleks Logam-ligan.....	17
2.9 Kinetika Reaksi.....	18
2.10 Metode Ekstraksi Cair-cair.....	18

2.11 Mekanisme Ekstraksi.....	19
2.12 Metode <i>Centrifugal Liquid Membrane</i> (CLM).....	20
2.13 Spektrofotometri Ultra Violet–Visibel (UV-Vis).....	23
BAB III. PERCOBAAN.....	27
3.1 Bahan.....	27
3.2 Alat.....	28
3.3 Cara Kerja	29
3.3.1 Diagram Alir Prosedur Kerja.....	29
3.3.2 Pembuatan Larutan.....	29
3.3.2.1 Larutan Buffer Asetat.....	29
3.3.2.2 Larutan Asam Askorbat.....	29
3.3.2.3 Fasa Organik.....	30
3.3.2.4 Fasa Air.....	30
3.3.2.4.1 Larutan Co(II).....	30
3.3.2.4.2 Larutan Ni(II).....	30
3.3.2.4.3 Larutan Zn(II).....	31
3.3.3 Penentuan λ_{maks} Ligan 5-Br-PADAP dalam Heksana.....	31
3.3.4 Penentuan Molar Rasio pada Kompleks M(II) – 5-Br- PADAP (dalam etanol 50%).....	31
3.3.5 Metode <i>Batch</i>	32
3.3.5.1 Variasi Waktu Pengocokan.....	32

3.3.5.2 Variasi pH.....	32
3.3.5.3 Variasi Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP.....	33
3.3.6 Metode <i>Centrifugal Liquid Membrane</i> (CLM).....	34
3.3.6.1 Variasi pH.....	34
3.3.6.2 Variasi Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP.....	35
3.3.6.3 Variasi Konsentrasi Ion Logam.....	35
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	37
4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (λ_{maks}) dan Nilai Absorptivitas Molar (ϵ) Ligan 5-Br-PADAP Dalam Heksana.....	37
4.2 Penentuan Molar Rasio Logam : Ligan (M : L) Pada Kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.....	38
4.3 Metode <i>Batch</i>	43
4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (λ_{maks}) Kompleks dan Koefisien Distribusi (K_D) kompleks.....	44
4.3.1.1 Penentuan λ_{maks} Kompleks Co(II)–5-Br-PADAP.....	45
4.3.1.2 Penentuan λ_{maks} Kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP.....	47
4.3.1.3 Penentuan λ_{maks} Kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP.....	49
4.3.2 Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP.....	53
4.3.2.1 Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP.....	53

4.3.2.2	Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi	
	Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP.....	55
4.3.2.3	Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi	
	Pembentukan Kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP.....	57
4.3.3	Pengaruh pH terhadap pembentukan Kompleks	
	M(II) - 5-Br-PADAP.....	59
4.3.3.1	Pengaruh pH terhadap pembentukan Kompleks	
	Co(II) - 5-Br-PADAP.....	60
4.3.3.2	Pengaruh pH terhadap pembentukan Kompleks	
	Ni(II) - 5-Br-PADAP.....	62
4.3.3.3	Pengaruh pH terhadap pembentukan Kompleks	
	Zn(II) - 5-Br-PADAP.....	63
4.3.4	Pengaruh konsentrasi Ligan terhadap pembentukan	
	Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP pada pH tetap	64
4.3.4.1	Pengaruh konsentrasi Ligan terhadap pembentukan	
	Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP pada pH	
	tetap.....	65
4.3.4.2	Pengaruh konsentrasi Ligan terhadap pembentukan	
	Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP pada pH	
	tetap.....	69
4.3.4.3	Pengaruh konsentrasi Ligan terhadap pembentukan	
	Kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP pada pH	
	tetap.....	73

4.4	Metode <i>Centrifugal Liquid Membrane</i> (CLM).....	76
4.4.1	Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (λ_{maks}) Kompleks.....	78
4.4.1.1	Penentuan λ_{maks} Kompleks Co(II)–5-Br-PADAP.....	78
4.4.1.2	Penentuan λ_{maks} Kompleks Ni(II))–5-Br-PADAP.....	83
4.4.1.3	Penentuan λ_{maks} Kompleks Zn(II))–5-Br-PADAP.....	85
4.4.2	Penentuan Absorptivitas Molar (ϵ) Kompleks M(II) - 5- Br-PADAP.....	88
4.4.2.1	Penentuan ϵ kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP	90
4.4.2.2	Penentuan ϵ kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP.....	91
4.4.2.3	Penentuan ϵ kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP.....	92
4.4.3	Pengaruh Konsentrasi ion logam M(II) Terhadap Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP.....	93
4.4.3.1	Pengaruh Konsentrasi konsentrasi ion logam Co(II) Terhadap Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br- PADAP.....	93
4.4.3.2	Pengaruh Konsentrasi konsentrasi ion logam Ni(II) Terhadap Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br- PADAP.....	94
4.4.4	Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP Terhadap Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP	96

4.4.4.1	Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP Terhadap Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP	96
4.4.4.2	Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP Terhadap Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP	97
4.4.5	Pengaruh pH pada Pembentukan Kompleks M(II)– 5-Br-PADAP.....	98
4.4.5.1	Pengaruh pH pada Pembentukan Kompleks Co(II)– 5-Br-PADAP.....	99
4.4.5.2	Pengaruh pH pada Pembentukan Kompleks Ni(II)– 5-Br-PADAP.....	100
4.4.6	Kinetika Reaksi Pembentukan Kompleks pada Antarmuka.....	101
4.4.6.1.	Pengaruh Konsentrasi ion Logam M(II) Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.....	103
4.4.6.1.1	Pengaruh Konsentrasi ion Logam Co(II) Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP.....	104
4.4.6.1.2	Pengaruh Konsentrasi ion Logam Ni(II) Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP.....	106

4.4.6.2	Pengaruh Konsentrasi Ligan Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.....	107
4.4.6.2.1	Pengaruh Konsentrasi Ligan Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP.....	108
4.4.6.2.2	Pengaruh Konsentrasi Ligan Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP.....	109
4.4.6.3	Pengaruh pH Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.....	111
4.4.6.3.1	Pengaruh pH Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP.....	115
4.4.6.3.2	Pengaruh pH Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP.....	117
4.4.7	Pembentukan J-aggregat $(ML_2)_n$ pada antarmuka heksana-air.....	119
4.4.7.1	Penentuan Bilangan Agregasi kompleks $(CoL_2)_n$	121
4.4.7.2	Penentuan Bilangan Agregasi kompleks $(NiL_2)_n$	122
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN.....		125
5.1	Kesimpulan.....	125
5.2	Saran.....	128
DAFTAR PUSTAKA.....		129
LAMPIRAN.....		135

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Warna beberapa senyawa kompleks	9
2.2 Struktur molekul ligan 5-Br-PADAP	13
2.3 Struktur molekul heksana	14
2.4 Struktur molekul asam askorbat	16
2.5 Sel gelas silinder dengan sistem 2 fasa pada saat diputar dan tidak diputar.....	22
2.6 Sel gelas yang diputar dengan kecepatan 10000 rpm yang di hubungkan dengan <i>photomultiplier</i> spektrofotometer UV-Vis.....	23
2.7 Alat Spektrofotometer UV-Vis	24
2.8 Skema alat Spektrofotometer UV-Vis	25
4.1 Spektrum absorpsi UV-Vis ligan 5-Br-PADAP dalam heksana...	37
4.2 Kompleks M(II)-5-Br-PADAP dalam etanol 50%.....	40
4.3 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP dalam penentuan molar rasio [HL] : [M(II)].....	41
4.4 Nilai absorbansi maksimum kompleks pada masing-masing λ_{maks} terhadap perbandingan molar [HL]/[M(II)].....	42
4.5 Perubahan warna dari pereaksi menjadi kompleks Co(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk.....	45
4.6 Spektrum absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis pembentukan monomer kompleks Co(II)-5-Br-PADAP.....	46
4.7 Perubahan warna dari pereaksi menjadi kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk.....	47
4.8 Spektrum absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis pembentukan monomer kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP.....	48

4.9	Perubahan warna dari pereaksi menjadi kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk.....	50
4.10	Spektrum absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis pembentukan monomer kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP.....	51
4.11	Spektra absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis pada dinding gelas dibandingkan dengan pada fasa air terhadap kompleks Zn(II)L ₂	52
4.12	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Co(II)-5-Br-PADAP dalam fasa air dan fasa organik dalam penentuan waktu optimum.....	54
4.13	Hubungan absorbansi kompleks Co(II)-5-Br-PADAP dalam fasa air pada λ_{\max} 586 nm dengan berbagai waktu pengocokan ekstraksi.....	54
4.14	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP dalam fasa air dan fasa organik dalam penentuan waktu optimum.....	55
4.15	Hubungan absorbansi kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP dalam fasa air pada λ_{\max} 508 nm dengan berbagai waktu pengocokan ekstraksi.....	56
4.16	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP dalam fasa air dan fasa organik dalam penentuan waktu optimum.....	57
4.17	Hubungan absorbansi kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP dalam fasa air pada λ_{\max} 548 nm dengan berbagai waktu pengocokan ekstraksi.....	58
4.18	Harga pK _a ligan 5-Br-PADAP.....	60
4.19	Spektra pembentukan kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa air terhadap variasi pH.....	61
4.20	Spektra pembentukan kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa organik terhadap variasi pH.....	62

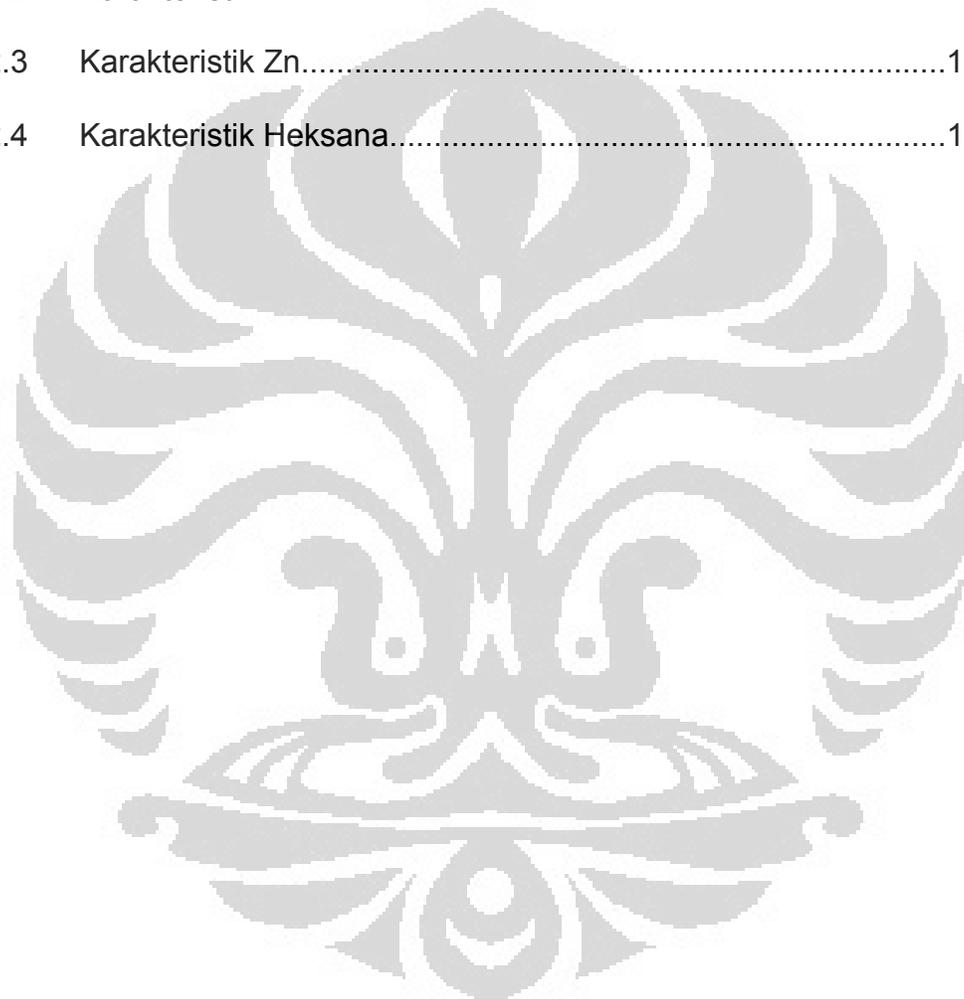
4.21(a) Spektra pembentukan kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa air terhadap variasi pH.....	63
4.21(b) Grafik nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{maks} = 548$ nm terhadap variasi pH.....	64
4.22 Kompleks Co(II)-5-Br-PADAP dengan variasi konsentrasi ligan 5-Br-PADAP.....	66
4.23(a) Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa air terhadap variasi [HL].....	67
4.23(b) Grafik nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{maks} = 586$ nm terhadap variasi [HL].....	68
4.24 Plot antara absorbansi kompleks Co(II)L ₂ pada $\lambda_{maks} = 586$ nm terhadap variasi [Co(II)L ₂].....	69
4.25 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP dalam variasi [HL] dalam fasa air dan fasa organik.....	70
4.26 Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa organik, pada $\lambda_{maks} = 508$ nm terhadap variasi [HL]..	71
4.27 Plot antara absorbansi kompleks Ni(II)L ₂ pada $\lambda_{maks} = 508$ nm terhadap variasi [Ni(II)L ₂].....	72
4.28 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP dalam variasi [HL] dalam fasa air.....	73
4.29 Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa organik, pada $\lambda_{maks} = 548$ nm terhadap variasi [HL].....	74
4.30 Plot antara absorbansi kompleks Zn(II)L ₂ pada $\lambda_{maks} = 548$ nm terhadap variasi [Zn(II)L ₂].....	75
4.31 Sistem membran tipis dua fasa pada sel gelas silinder yang dihasilkan dengan metode CLM.....	77
4.32 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu	79

4.33	Perubahan absorbansi ligan 5-Br-PADAP dan monomer kompleks CoL_2 terhadap kenaikan waktu pada antarmuka heksana-air.....	80
4.34	Grafik perubahan λ_{maks} kompleks $\text{Co(II)} - 5\text{-Br-PADAP}$ terhadap waktu.....	81
4.35	Hasil dekonvolusi spektra absorpsi monomer dan agregat kompleks $\text{Co(II)} - 5\text{-Br-PADAP}$ menggunakan metode <i>Gaussian</i>	82
4.36	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks $\text{Ni(II)} - 5\text{-Br-PADAP}$ dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu.....	83
4.37	Perubahan absorbansi ligan 5-Br-PADAP dan monomer kompleks NiL_2 terhadap kenaikan waktu pada antarmuka heksana-air.....	84
4.38	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks $\text{Zn(II)} - 5\text{-Br-PADAP}$ dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu pada pH optimum.....	86
4.39	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks $\text{Zn(II)} - 5\text{-Br-PADAP}$ dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu pada pH rendah.....	87
4.40	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks $\text{Zn(II)} - 5\text{-Br-PADAP}$ dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu pada konsentrasi pereaksi rendah.....	88
4.41	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks CoL_2 dengan metode CLM; pada $t = 0$ dan 10 detik.....	90
4.42	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks NiL_2 dengan metode CLM; pada $t = 0$ dan 10 detik.....	91
4.43	Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks ZnL_2 dengan metode CLM; pada $t = 0$ dan 10 detik.....	92
4.44	Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Co(II)L_2 pada variasi konsentrasi Co(II)	94

4.45	Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Ni(II)L ₂ pada variasi konsentrasi Ni(II).....	95
4.46	Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Co(II)L ₂ pada variasi konsentrasi HL.....	96
4.47	Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Ni(II)L ₂ pada variasi konsentrasi HL.....	98
4.48	Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Co(II)L ₂ pada variasi pH.....	100
4.49	Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Ni(II)L ₂ pada variasi pH.....	101
4.50	Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks terhadap konsentrasi Co(II).....	105
4.51	Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks terhadap konsentrasi Ni(II).....	106
4.52	Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks CoL ₂ terhadap konsentrasi ligan pada antarmuka.....	109
4.53	Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks NiL ₂ terhadap konsentrasi ligan pada antarmuka.....	110
4.54	Usulan mekanisme reaksi pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.....	111
4.55	Hubungan antara nilai logaritma laju awal reaksi pembentukan kompleks Co(II)–5-Br-PADAP terhadap pH.....	116
4.56	Hubungan antara nilai logaritma laju awal reaksi pembentukan kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP terhadap pH.....	118
4.57	Penggambaran <i>stacking</i> antar ligan dalam agregat kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.....	120
4.58	Kurva hasil pemisahan spektra dengan metode <i>gaussian fitting</i> pada penentuan N _{eff} J-agregat (CoL ₂) _n	121
4.59	Kurva hasil pemisahan spektra dengan metode <i>gaussian fitting</i> pada penentuan N _{eff} J-agregat (NiL ₂) _n	123

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Karakteristik Co.....	10
2.2 Karakteristik Ni.....	11
2.3 Karakteristik Zn.....	12
2.4 Karakteristik Heksana.....	15



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran		Halaman
1	Diagram Alir Prosedur Kerja untuk Kinetika dan Mekanisme Reaksi pembentukan Kompleks M(II) dengan Ligan 5-Br-PADAP pada antamuka Heksana-Air.....	137
2	Peralatan untuk metode <i>centrifugal liquid membrane</i> (CLM) yang dihubungkan pada Spektrofotometer UV-Vis.....	140
3.1	Nilai absorbansi maksimum kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP terhadap variasi perbandingan molar ligan : logam.....	141
3.2	Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP terhadap variasi perbandingan molar ligan : logam.....	141
3.3	Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP terhadap variasi perbandingan molar ligan : logam.....	142
3.4	Nilai absorbansi maksimum kompleks Co(II)–5-Br-PADAP terhadap variasi waktu pengocokan.....	142
3.5	Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP terhadap variasi waktu pengocokan.....	142
3.6	Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP terhadap variasi waktu pengocokan.....	143
3.7	Nilai absorbansi maksimum kompleks Co(II)–5-Br-PADAP terhadap variasi pH (penentuan pH optimum).....	143
3.8	Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP terhadap variasi pH (penentuan pH optimum).....	143
3.9	Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP terhadap variasi pH (penentuan pH optimum).....	144
3.10	Perbandingan nilai absorbansi kompleks CoL ₂ pada $\lambda_{maks} = 586$ nm terhadap variasi konsentrasi HL.....	144

3.11	Perbandingan nilai absorbansi kompleks CoL_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 586$ nm terhadap variasi konsentrasi CoL_2	144
3.12	Perbandingan nilai absorbansi kompleks NiL_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 508$ nm terhadap variasi konsentrasi HL.....	145
3.13	Perbandingan nilai absorbansi kompleks NiL_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 508$ nm terhadap variasi konsentrasi NiL_2	145
3.14	Perbandingan nilai absorbansi kompleks ZnL_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 548$ nm terhadap variasi konsentrasi HL.....	145
3.15	Perbandingan nilai absorbansi kompleks ZnL_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 548$ nm terhadap variasi konsentrasi ZnL_2	146
3.16	Perbandingan nilai absorbansi HL dan kompleks CoL_2 ($\lambda_{\text{maks}} = 574$ nm) terhadap waktu.....	146
3.17	Perubahan λ_{maks} dari spektra absorpsi kompleks CoL_2 terhadap waktu.....	147
3.18	Perbandingan nilai absorbansi HL dan kompleks NiL_2 ($\lambda_{\text{maks}} = 550$ nm) terhadap waktu.....	147
3.19	Perbandingan laju awal reaksi dan variasi konsentrasi Co(II)	148
3.20	Perbandingan laju awal reaksi dan variasi konsentrasi Ni(II)	148
3.21	Perbandingan laju awal reaksi pembentukan kompleks CoL_2 dan variasi konsentrasi ligan pada antarmuka.....	148
3.22	Perbandingan laju awal reaksi pembentukan kompleks NiL_2 dan variasi konsentrasi ligan pada antarmuka.....	149
3.23	Perbandingan $\log v^0$ dan variasi pH pada pembentukan kompleks CoL_2	149
3.24	Perbandingan $\log v^0$ dan variasi pH pada pembentukan kompleks NiL_2	149

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Adsorpsi ekstraktan dan kompleks pada antarmuka cair-cair telah dikenal sebagai proses dasar yang penting dalam kinetika ekstraksi pelarut. Antarmuka cair-cair merupakan batas antara 2 cairan yang hampir atau tidak bercampur umumnya terjadi pada sistem air-organik. Pada fasa air dan fasa organik tersebut dapat ditemukan batas antarmuka berupa daerah 2 dimensi yang memiliki ketebalan 1 nm.¹ Studi tentang kompleks pada antarmuka dalam sistem ekstraksi pelarut memberikan pengetahuan yang penting dalam mekanisme pemisahan dan metode deteksi, termasuk pemisahan membran cair, elektroda selektif ion, sensor optis dan *counter current chromatography*.

Secara signifikan, kinetika ekstraksi pelarut kompleks-logam menggambarkan proses kimia dan fisika yang terjadi pada antarmuka, seperti juga pada fasa *bulk*. Hal ini berarti bahwa proses ekstraksi pelarut dari ion logam sangat bergantung pada proses transfer massa pada daerah antarmuka. Untuk itu diperlukan penjelasan yang lebih tentang kinetika dan mekanisme reaksi pembentukan kompleks antarmuka cair-cair. Analisis mengenai antarmuka cair-cair ini dapat menyimpulkan berbagai mekanisme reaksi yang terjadi pada antarmuka sehingga dapat diketahui dengan jelas hubungan antar pereaksi yang terlibat dalam proses ekstraksi. Selain itu,

dengan mempelajari kinetika pembentukan kompleks pada antarmuka cair-cair, dapat dilakukan kontrol terhadap kecepatan ekstraksi ataupun jenis reaksi yang dapat dilakukan pada kompleks antarmuka.

1.2 Penelitian sebelumnya

Studi kinetika dan mekanisme pembentukan kompleks pada antarmuka telah banyak dipelajari dengan beberapa metode, antara lain dengan metode *high speed string* (HSS) dan metode *centrifugal liquid membrane* (CLM). Berbagai ligan telah digunakan untuk studi kinetika dan mekanisme pembentukan kompleks pada antarmuka¹⁻⁶, antara lain ditizon, 1,10 penantrolin dan 2-(5-Bromo-piridilazo)-5-Dietilaminofenol (atau 5-Br-PADAP).

Studi dengan ligan 5-Br-PADAP ini, sudah banyak dilakukan oleh beberapa peneliti. Hitoshi Watarai, Masashi Gotoh dan Narushi Gotoh¹ pernah melakukan studi mekanisme kinetika ekstraksi Ni(II) dengan ligan 5-Br-PADAP pada sistem heptana-air dan toluene-air. Eksperimennya berhasil menyatakan bahwa telah terbentuk kelat Ni²⁺ dengan 5-Br-PADAP pada antarmuka. Keistimewaan adsorpsi 5-Br-PADAP dan kompleks Ni(II) pada antarmuka berhubungan dengan rendahnya konstanta distribusi dalam heptana-air dibandingkan dalam toluene-air.

Studi tentang kompleks ligan 5-Br-PADAP juga telah dilakukan oleh pity Muliawan⁷, dimana dilakukan pembentukan kompleks ion logam Fe(III)

dengan 5-Br-PADAP atau HL pada antarmuka. Molar rasio dinyatakan sebagai $[HL] : [Fe(III)] = 2 : 1$, sehingga diketahui kompleks yang terbentuk adalah kation kompleks FeL_2^+ . Dari hasil metode *batch* diketahui bahwa rasio kompleks FeL_2^+ yang terbentuk tidak dapat terekstraksi ke dalam fasa organik melainkan larut dalam fasa air dan sebagian teradsorb pada antarmuka heksana-air. Adanya penambahan Sodium Dodesil Sulfat (SDS) diamati dapat menurunkan konsentrasi kation kompleks FeL_2^+ yang terbentuk dalam fasa air dengan membentuk pasangan ion $FeL_2^+DS^-$ yang teradsorb pada antarmuka heksana-air.

Selanjutnya Stella Nurdianti⁸ melakukan penelitian mengenai kinetika dan mekanisme reaksi pembentukan kompleks Fe(II) dan Fe(III) dengan ligan 5-Br-PADAP. Dari hasil metode *batch* diketahui bahwa kompleks $Fe(II)L_2$ dapat terekstrak dalam fasa organik sedangkan kompleks kation $Fe(III)L_2^+$ tidak terekstrak dalam fasa organik melainkan larut dalam fasa air. Pada penggunaan konsentrasi ligan 5-Br-PADAP yang tinggi dapat diamati terjadinya fenomena pembentukan J-aggregat $(FeL_2^{(n-2)+})_n$ dalam fasa *bulk* maupun pada antarmuka heksana-air. Dari proses pembentukan kompleks Fe(II) – 5-Br-PADAP pada variasi konsentrasi ligan memberikan nilai konstanta laju awal pembentukan kompleks, $k_{kmp} = 9,96 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dan konstanta laju agregat, $k_{agg} = 6,26 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Untuk kompleks Fe(III) – 5-Br-PADAP diperoleh $k_{kmp} = 4,20 \times 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dan $k_{agg} = 6,36 \times 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dari pembentukan kompleks Fe(II) – 5-Br-PADAP pada variasi pH, diperoleh nilai konstanta laju pembentukan kompleks dalam fasa air, $k = 3,06 \times 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

konstanta laju pembentukan kompleks tahap 1 (intermediet kompleks bidentat), $k_1 = 6,83 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, konstanta laju pembentukan kompleks tahap 2 (kompleks tridentat), $k_2 = 2,21 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dan konstanta laju disosiasi kompleks, $k_{-1} = 4,62 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, diperoleh $k_{\text{kmp}} = 7,30 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
Sehingga diperoleh nilai k_{kmp} rata-rata sebesar $8,63 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Sementara itu, Amalia Kamilah⁹ melakukan penelitian mengenai kinetika dan mekanisme reaksi pembentukan kompleks Cu(II) dengan ligan 5-Br-PADAP. Molar rasio pembentukan kompleks Cu(II) adalah [HL] : [Cu(II)] = 1 : 1, sehingga kompleks yang terbentuk adalah Cu(II) L⁺. Dari hasil metode *batch* diketahui bahwa kompleks Cu(II) L⁺ tidak dapat terekstrak dalam fasa organik melainkan larut dalam fasa air. Dengan penambahan SDS dapat menyebabkan terjadinya asosiasi ion dengan kompleks kation Cu(II) L⁺ membentuk pasangan ion Cu(II) L⁺ DS⁻ yang teradsorpsi pada antarmuka heksana air. Proses pembentukan kompleks Cu(II) -- 5-Br-PADAP dengan metode CLM memberikan nilai konstanta laju pembentukan kompleks sebesar $k_{\text{kmp}} = 7,92 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Dari penelitian-penelitian yang sudah dilakukan sebelumnya itu, maka pada penelitian ini akan dipelajari kinetika dan mekanisme reaksi pembentukan kompleks Co(II), Ni(II), dan Zn(II) dengan ligan 5-Br-PADAP, kemudian akan dibandingkan nilai konstanta laju pembentukan kompleks dari tiap ion logam yang telah dilakukan yaitu Fe(II), Fe(III) dan Cu(II). Sehingga nantinya akan diperoleh suatu deret konstanta laju pembentukan kompleks pada antarmuka dari logam-logam yang diteliti. Hitoshi Nagatani dan Hitoshi

Watarai¹⁰ telah melakukan penelitian untuk membandingkan konstanta laju adsorpsi kompleks logam dengan menggunakan ligan tetrafenilporpirin (TPP), kemudian diperoleh deret berdasarkan penurunan adsorptivitas kompleks Logam-TPP berturut-turut, ZnTPP > VoTPP > CoTPP, NiTPP, CuTPP. Hal yang sama akan dilakukan pada penelitian ini, tetapi deret yang akan digunakan adalah berdasarkan konstanta laju reaksi pembentukan kompleks logam dengan ligan 5-Br-PADAP.

Ligan yang digunakan pada penelitian ini adalah 5-Br-PADAP karena ligan ini memiliki beberapa keunggulan. Ligan 5-Br-PADAP adalah ligan tridentat yang tidak bermuatan (netral). Ligan ini biasanya digunakan sebagai reagen untuk pereaksi kolorimetri karena sangat sensitif terhadap berbagai ion logam. Dalam penelitian ini digunakan metode *centrifugal liquid membrane* (CLM) spektrofotometri dan metode *batch*.

Metode CLM pertama kali diperkenalkan oleh Hitoshi Watarai dan Hirohisha Nagatani. Prinsipnya adalah dengan menyuntikan 2 fasa yang akan diukur ke dalam tabung gelas silinder kemudian dilakukan putaran sampai 10000 rpm sehingga diperoleh membran tipis dengan luas permukaan yang besar, yang terdiri atas beberapa lapisan yaitu lapisan fasa air, lapisan antarmuka, dan lapisan fasa organik. Kemudian dilakukan pengukuran langsung dengan menggunakan *photomultiplier* spektrofotometer UV-Vis.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

- a. Mempelajari stoikiometri reaksi dan kondisi optimum pembentukan kompleks Co(II), Ni(II), dan Zn(II) dengan ligan 5-Br-PADAP yang terjadi pada antarmuka heksana-air.
- b. Mempelajari kinetika dan mekanisme reaksi pembentukan kompleks Co(II), Ni(II), dan Zn(II) dengan ligan 5-Br-PADAP yang terjadi pada antarmuka heksana-air.
- c. Membandingkan konstanta laju reaksi berbagai logam dengan ligan 5-Br-PADAP kemudian membuat deret konstanta laju reaksi tersebut.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Unsur-unsur Transisi

Unsur transisi merupakan kelompok unsur dalam tabel periodik unsur yang mempunyai kulit atau orbital d dan f yang terisi sebagian. Berdasarkan definisi ini, ketiga unsur (Zn, Cd, dan Hg), seharusnya tidak termasuk ke dalam logam transisi¹¹⁻¹². Tetapi berdasarkan definisi tradisional, terdapat 40 unsur yang termasuk logam transisi dengan nomor atom 21 sampai 30, 39 sampai 48, 71 sampai 80, dan 103 sampai 112. Sebagian besar unsur transisi berupa logam, itulah sebabnya unsur transisi sering disebut dengan logam transisi. Unsur-unsur transisi dikelompokkan menjadi 3 golongan, yaitu:

- a. Unsur-unsur transisi utama, atau unsur blok d
 - Deret transisi pertama (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu dan Zn)
 - Deret transisi kedua (Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, dan Cd)
 - Deret transisi ketiga (Z = 72 sampai Z = 80)
 - Deret transisi keempat (Z = 104 sampai Z = 112)
- b. Unsur-unsur Lantanida (Z = 57 sampai Z = 71)
- c. Unsur-unsur Aktinida (Z = 89 sampai Z = 103)

Unsur transisi, khususnya deret pertama mempunyai sifat-sifat yang khas yang membedakan dari unsur golongan utama, yaitu: ¹¹

- a. sebagian besar unsur berupa logam sedangkan unsur golongan utama berupa logam, cair dan gas.
- b. Umumnya senyawaan unsur transisi berwarna, sedangkan senyawaan unsur golongan utama tidak berwarna.
- c. Unsur transisi memiliki lebih dari satu bilangan oksidasi, sedangkan unsur golongan utama hanya memiliki satu jenis bilangan oksidasi.
- d. Unsur transisi dapat membentuk berbagai macam ion kompleks, sedangkan unsur golongan utama, tidak banyak yang dapat membentuk ion kompleks.

Sebagian besar unsur transisi dapat membentuk senyawa yang berwarna, baik dalam bentuk padatan maupun larutan. Warna senyawa unsur transisi berkaitan dengan adanya subkulit d yang terisi sebagian. Senyawa dari Sc^{3+} dan Ti^{4+} tidak berwarna karena subkulit d nya kosong. Senyawa dari Zn^{2+} juga tidak berwarna karena subkulit 3d nya terisi penuh. Selain bergantung pada jumlah elektron di orbital d, warna dari senyawa kompleks tersebut juga dipengaruhi oleh pengaturan ligan di sekitar ion logam. Isomer geometri memberikan warna yang berbeda. Adapun faktor lainnya adalah jenis ligan. Semakin kuat ligan yang digunakan, maka perbedaan energi antara pemisahan orbital d juga semakin besar.



Gambar 2.1 Warna beberapa senyawa kompleks¹³, dari kiri ke kanan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , NiCl_2 , CuSO_4 , KMnO_4

Sifat unsur transisi yang khas lainnya adalah kemagnetan. Hal tersebut berkaitan dengan tidak terisi penuhnya orbital d dari unsur transisi. Makin banyak orbital d yang tidak berpasangan makin kuat ditarik ke medan magnet, atau disebut dengan paramagnetik, sedangkan jika orbital d terisi penuh maka akan sedikit ditolak ke luar medan magnet, atau disebut dengan diamagnetik.

2.2 Logam Kobalt (Co)

Kobalt adalah logam transisi yang ada di periode ke-4 sistem periodik unsur dengan nomor atom 27. Pertama kali ditemukan tahun 1737 oleh George Brandt.¹⁴ Kobalt memiliki 4 buah valensi yaitu Co(I), Co(II), Co(III), dan Co(IV). Kobalt(III) relatif tidak stabil dalam senyawaan sederhana. Logam kobalt sering digunakan pada magnet, keramik dan dan kacamata khusus. Isotop ^{60}Co sering digunakan untuk membunuh sel kanker. Kobalt selalu terdapat bergabung dengan Ni dan biasanya juga dengan As. Sumber utama kobalt adalah "speisses", yang merupakan peleburan biji arsen dari Ni, Cu,

dan Pb. Kobalt relatif tidak reaktif meskipun larut lambat dalam asam mineral encer.

Tabel 2.1 Karakteristik Co¹⁵

Sifat	Karakteristik Co
Nomor atom	27
Konfigurasi elektron	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Kemagnetan	Feromagnetik
Berat jenis	8,90 g·cm ⁻³
Titik leleh	1495 °C
Titik didih	2927 °C
Energi ionisasi pertama	760,4 kJ·mol ⁻¹
Massa atom	58,94 g·mol ⁻¹

2.3 Logam nikel (Ni)

Nikel adalah logam transisi yang ada di periode ke-4 sistem periodik unsur dengan nomor atom 28. Pertama kali ditemukan tahun 1751 oleh Alex Cronstedt¹⁶. Nikel adalah logam putih silver yang sangat halus. Tingkat oksidasi yang normal adalah Ni(II), tetapi ada juga beberapa senyawaan yang mengandung Ni(III) dan Ni(IV). Nikel banyak digunakan dalam industri dan beberapa produk, termasuk *stainless steel*, magnet, pembuatan uang logam dan alloy khusus. Nikel juga digunakan untuk pelapisan dan pemberi warna hijau pada kaca. Nikel terdapat dalam kombinasi dengan arsen,

antimon, dan sulfur seperti *millerite*, NiS, dan dalam *garnierite*, suatu silikat magnesium nikel dalam berbagai komposisi. Nikel juga ditemukan berallyasi dengan besi dalam meteor. Secara umum bijihnya dipanggang di udara menghasilkan NiO, yang tereduksi dengan C menjadi Ni. Nikel sangat tahan terhadap penyerangan oleh udara atau air pada suhu biasa dan bilamana padat, dengan demikian seringkali disepuh sebagai lapisan pelindung. Nikel mudah larut dalam asam mineral encer

Tabel 2.2 Karakteristik Ni¹⁷

Sifat	Karakteristik Ni
Nomor atom	28
Konfigurasi elektron	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Kemagnetan	Feromagnetik
Berat jenis	8,908 g·cm ⁻³
Titik leleh	1455 °C
Titik didih	2913 °C
Energi ionisasi pertama	737,1 kJ·mol ⁻¹
Massa atom	58,69 g·mol ⁻¹

2. 4 Logam Seng (Zn)

Seng adalah logam transisi yang ada di periode ke-4 sistem periodik unsur dengan nomor atom 30. Pertama kali ditemukan tahun 1746 oleh Andreas Marggraf¹⁸. Seng adalah logam yang berwarna putih kebiruan. Seng

bereaksi dengan asam, alkali, dan nonlogam lainnya. Jika tidak murni, seng bereaksi dengan larutan asam melepaskan hidrogen. Bilangan oksidasi yang umum dari seng adalah Zn(II). Seng termasuk 4 logam yang paling sering digunakan selain besi, aluminium, dan tembaga.

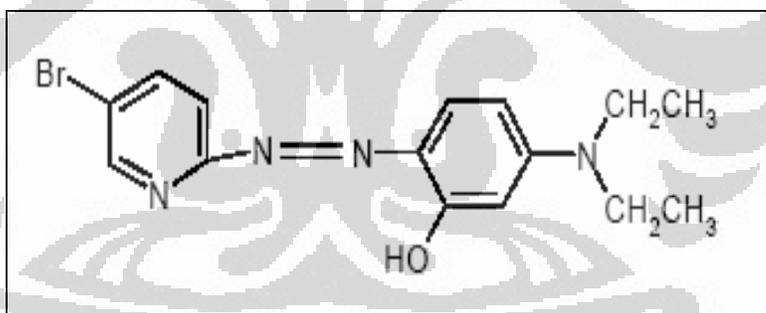
Seng biasa digunakan sebagai baja galvanis untuk mencegah korosi. Seng juga biasa digunakan dalam alloy seperti kuningan, dan berbagai formula solder. Dari segi biologi, seng merupakan unsur yang penting, penting untuk menopang kehidupan. Diperkirakan bahwa 3000 dari ratusan ribu protein dalam tubuh mengandung gugus seng proteolitik.

Tabel 2.3 Karakteristik Zn¹⁹

Sifat	Karakteristik Zn
Nomor atom	30
Konfigurasi elektron	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Kemagnetan	Diamagnetik
Berat jenis	6,57 g·cm ⁻³
Titik leleh	419,53 °C
Titik didih	907 °C
Energi ionisasi pertama	906,4 kJ·mol ⁻¹
Massa atom	65,41 g·mol ⁻¹

2. 5 2-(5-Bromo-piridilazo)-5-Dietilaminofenol atau 5-Br-PADAP

Ligan 2-(5-Bromo-piridilazo)-5-Dietilaminofenol atau 5-Br-PADAP memiliki rumus molekul $C_{15}H_{17}BrN_4O$ (BM 349,23 $g \cdot mol^{-1}$). Ligan 5-Br-PADAP pertama kali diteliti dan dikembangkan oleh Gusev dan Shchurova. Ligan 5-Br-PADAP merupakan ligan tridentat, dan merupakan turunan dari senyawa piridilazo.²⁰ Padatan ligan ini memiliki titik leleh 155-160 °C.²¹ Ligan 5-Br-PADAP digunakan sebagai pereaksi kolorimetri yang sangat sensitif terhadap beberapa ion logam transisi. Karena ligan ini dapat membentuk kompleks logam yang stabil dengan intensitas warna yang kuat dalam fasa *bulk*-nya.²⁰⁻²³ Khususnya dalam sistem heptana-air, ligan ini mempunyai kecenderungan untuk teradsorp pada antarmuka.



Gambar 2.2 Struktur molekul ligan 5-Br-PADAP

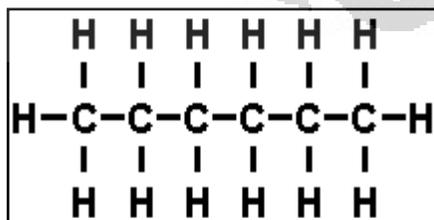
Pada ligan 5-Br-PADAP, gugus bromo dan dietilamino bertindak sebagai gugus aoksokrom, sehingga senyawa ini akan melakukan transisi pada jarak yang lebih pendek. Sehingga, energi yang dibutuhkan untuk melakukan transisi elektronik menjadi lebih kecil, sehingga dapat

menghasilkan spektra pada panjang gelombang yang lebih besar dengan adsorptivitas molar yang besar ketika dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis. Spektrum yang dihasilkan pada panjang gelombang di daerah sinar tampak menyebabkan senyawa ini berwarna. Gugus dietilamino pada ligan ini juga berfungsi untuk mengurangi kepolaran, sehingga dapat diperoleh senyawa yang nonpolar, karena hal itulah ligan 5-Br-PADAP ini larut dalam pelarut organik

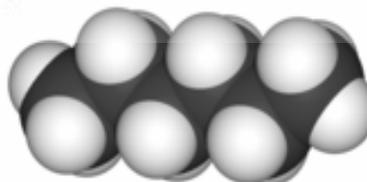
2. 6 Heksana

Heksana adalah sebuah senyawa hidrokarbon alkana dengan rumus kimia C_6H_{14} (isomer utama n-heksana memiliki rumus $CH_3(CH_2)_4CH_3$). Awalan heks- merujuk pada enam karbon atom yang terdapat pada heksana dan akhiran -ana berasal dari alkana, yang merujuk pada ikatan tunggal yang menghubungkan atom-atom karbon tersebut. Seluruh isomer heksana amat tidak reaktif, dan sering digunakan sebagai pelarut organik yang inert. Heksana juga umum terdapat pada bensin dan lem sepatu, kulit dan tekstil.

a.



b.



Gambar 2.3 a. Struktur molekul heksana. b. Model 3-dimensi heksana

Heksana diproduksi oleh kilang-kilang minyak mentah. Komposisi dari fraksi yang mengandung heksana sangat bergantung kepada sumber minyak, maupun keadaan kilang. Produk industri biasanya memiliki 50%-berat isomer rantai lurus, dan merupakan fraksi yang mendidih pada 65–70 °C. Konstanta dielektrik heksana sebesar 1,9. konstanta dielektrik memberikan indikasi mengenai kepolaran pelarut tetapi tidak selalu mencerminkan kemampuan pelarut untuk melarutkan senyawa organik yang polar. Dari harga konstanta dielektrikum yang kecil terlihat bahwa heksana merupakan pelarut yang buruk bagi senyawa polar.

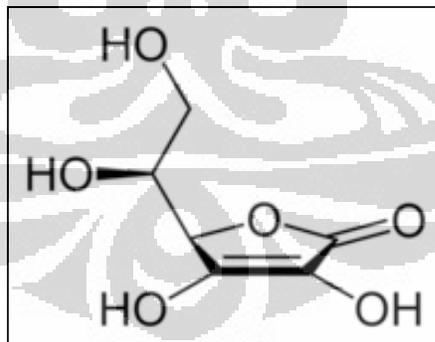
Tabel 2.4 Karakteristik heksana²⁴

Sifat	Karakteristik Heksana
Penampakan	Cairan tidak berwarna
Rumus molekul	C_6H_{14}
Berat jenis	$0,659 \text{ g mL}^{-1}$
Titik leleh	$-95 \text{ }^\circ\text{C}$
Titik didih	$69 \text{ }^\circ\text{C}$
Kelarutan dalam air	$0,0013 \text{ g/100 mL air}$
Densitas uap	3
Tekanan uap	$132 \text{ mm Hg at } 20 \text{ }^\circ\text{C}$
Spesifik gravitasi	0.659
Temperatur autoignisi	$233,9 \text{ }^\circ\text{C}$

2.7 Asam Askorbat

Asam askorbat merupakan asam organik yang memiliki sifat antioksidan. L-enansiomer dari asam askorbat dikenal sebagai vitamin C. Rumus formulanya adalah $C_6H_8O_6$ dengan massa molekul relatif 176,12 $g \cdot mol^{-1}$. Padatan asam askorbat akan meleleh pada suhu 190-192 °C. Asam askorbat sangat mudah mengalami oksidasi sehingga dapat digunakan sebagai pereduksi pada berbagai reaksi.

Paparan oksigen, logam, cahaya, dan panas bisa merusak asam askorbat, jadi harus disimpan di dalam tempat gelap dan dingin dan bukan pada wadah logam. Oksidasi asam askorbat menghasilkan asam dehidroaskorbat. Asam askorbat bersifat sebagai *vinyllogous carboxylic acid*, dimana ikatan ganda menyalurkan pasangan elektron diantara hidroksil dan karbonil.²⁵



Gambar 2.4. Struktur molekul asam askorbat.

2.8 Kompleks Logam-Ligan

Kompleks logam-ligan adalah spesi yang terdiri atas ion pusat (logam transisi) atau atom yang mengkoordinasi dengan ligan, baik ligan netral maupun ligan bermuatan. Kompleks sendiri dapat dibedakan menjadi 2 bentuk yaitu kompleks netral/tidak bermuatan dan kompleks bermuatan, baik positif maupun negatif.

Berdasarkan teori ikatan valensi, menyatakan bahwa ikatan ion pusat dan ligan ialah ikatan kovalen koordinasi dengan ligan sebagai pendonor elektron atau basa lewis dan atom pusat sebagai penerima elektron atau asam lewis. Banyaknya ligan yang terikat pada atom pusat ditentukan oleh bilangan koordinasi. Bilangan koordinasi dipengaruhi oleh ligan. Ligan lebih besar dan mentransfer muatan negatif cukup besar ke logam cenderung menghasilkan kompleks dengan bilangan koordinasi rendah.

Berdasarkan banyaknya pasangan elektron yang didonorkan oleh ligan, maka ligan dapat dikelompokkan menjadi ligan unidentat atau monodentat dan ligan multidentat atau polidentat. Ligan monodentat adalah ligan yang hanya mampu mendonorkan sepasang elektron kepada atom pusat, sedangkan polidentat adalah ligan yang mampu menyumbangkan lebih dari satu pasang elektron. ligan polidentat ini dapat menstabilkan tingkat oksidasi tinggi dari logam pusat. Ligan polidentat juga bisa sebagai agen pengkelat, yang mampu membentuk struktur cincin.

2. 9 Kinetika Reaksi

Reaksi kimia ada yang berlangsung sangat cepat dan ada yang berlangsung lambat. Untuk menyatakan cepat lambatnya reaksi kimia berlangsung, digunakan istilah laju reaksi. Dalam suatu reaksi kimia melibatkan pereaksi dan akan menghasilkan produk reaksi. Pengurangan konsentrasi pereaksi tiap satuan waktu dan penambahan konsentrasi produk tiap satuan waktu disebut laju reaksi. Misalnya untuk reaksi: $A + B \rightarrow C$ Maka laju reaksi dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{dC}{dt} = v = k [A]^m [B]^n \dots\dots\dots 2.1$$

dengan k adalah konstanta laju reaksi; m dan n adalah orde reaksi A dan B. Laju reaksi kimia dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu sifat dasar reaktan, luas permukaan sentuh, konsentrasi, suhu dan adanya katalis. Umumnya kecepatan reaksi berbanding lurus dengan faktor-faktor tersebut.

2.10 Metode Ekstraksi Cair-cair

Ekstraksi cair-cair sering juga sering disebut juga ekstraksi pelarut. Dalam metode pemisahan ini, terjadi reaksi pada antarmuka. Prinsip yang digunakan dalam ekstraksi cair-cair adalah melarutkan senyawa dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur.²⁶ Larutan yang akan dipisahkan komponennya dilarutkan dalam suatu pelarut, kemudian ditambahkan pelarut

yang tidak bercampur dengan pelarut pertama. Zat yang terlarut akan terdistribusi diantara kedua pelarut berdasarkan kelarutan relatifnya.

Dalam ekstraksi cair-cair diperlukan adanya daerah antarmuka yang cukup luas sehingga transfer massa dari zat yang terlarut yang diinginkan dapat berlangsung sempurna dan efisien. Proses ekstraksi dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya pelarut yang digunakan, pH, konsentrasi, cara operasi, dan tipe ekstraktor.

Dalam memilih pelarut yang digunakan yang perlu diperhatikan adalah selektifitas dan koefisien distribusi (K_D). Koefisien distribusi (K_D) merupakan perbandingan antara konsentrasi zat terlarut di dalam fasa organik dengan konsentrasi zat terlarut di dalam fasa air. Makin besar nilai Koefisien distribusi (K_D) maka makin banyak zat yang dapat terekstrak ke fasa organik. Selektifitas merupakan ukuran yang menyatakan kemampuan pelarut untuk mengikat komponen yang diinginkan dan memisahkannya dari komponen yang lain.

2.11 Mekanisme Ekstraksi

Dalam ekstraksi pelarut yang perlu diperhatikan adalah bahwa molekul yang tidak bermuatan cenderung untuk larut dalam fasa organik yang bersifat nonpolar, sedangkan molekul yang bermuatan cenderung larut dalam pelarut polar misalnya air maupun larutan asam. Ion logam yang bermuatan positif harus dinetralkan terlebih dahulu supaya bisa larut di dalam pelarut organik,

yaitu dengan cara menambahkan spesi lain sehingga bisa menetralkan muatan ion logam.

Untuk menetralkan muatan ion logam tersebut, beberapa cara bisa dilakukan, diantaranya:²⁶

- a. Ekstraksi kelat. Ion logam dinetralkan dengan menambahkan ligan polidentat yang dapat menyebabkan efek kelat, misalnya ligan EDTA, sehingga terbentuk kompleks yang tidak bermuatan/netral sehingga dapat larut dalam fasa organik.
- b. Pembentukan solvasi. Beberapa pelarut organik memiliki ikatan hidrogen, dapat berfungsi sebagai ligan sehingga zat yang akan diekstrak berpindah ke fasa organik dengan cara mensolvasi spesi terekstrak dengan menggantikan molekul air yang mengelilingi spesi tersebut.
- c. Pembentukan pasangan ion. Pembentukan pasangan ion terjadi bila kompleks bermuatan dan dengan bantuan pasangan ion sehingga menjadi kompleks yang netral, dan akhirnya dapat terekstrak pada fasa organik.

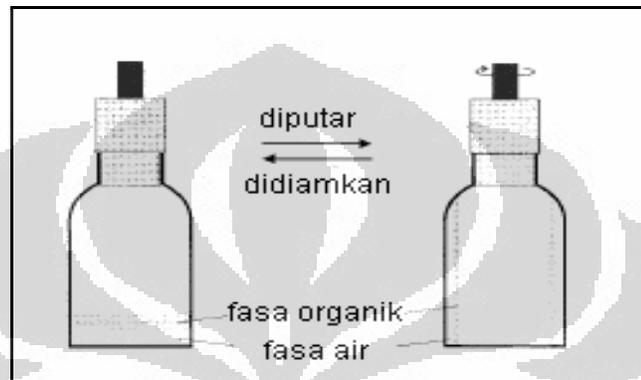
2.12 Metode *centrifugal liquid membrane* (CLM)

Pada antarmuka heksana-air akan terjadi reaksi pembentukan kompleks. Untuk menyelidiki pembentukan kompleks ini diperlukan suatu metode yang sensitif dan selektif. Dahulu belum ditemukan metode yang

efektif untuk mengukur konsentrasi antarmuka dan perubahannya sebagai fungsi waktu. Metode klasik untuk menyelidiki kinetika ekstraksi seperti Lewis cell, *single drop method* dan *rotating disc method* tidaklah efektif untuk mengukur konsentrasi antarmuka. Sampai akhirnya pada tahun 1998 H.Watarai dan H. Nagatani menciptakan metode baru yang disebut dengan metode *centrifugal liquid membrane* (CLM). Metode ini pertama kali dilakukan untuk menyelidiki kinetika reaksi kompleks logam porfirin pada antarmuka cair-cair.²⁷ Alat ini lebih sensitif dan lebih selektif dibandingkan alat konvensional yang telah diciptakan sebelumnya.

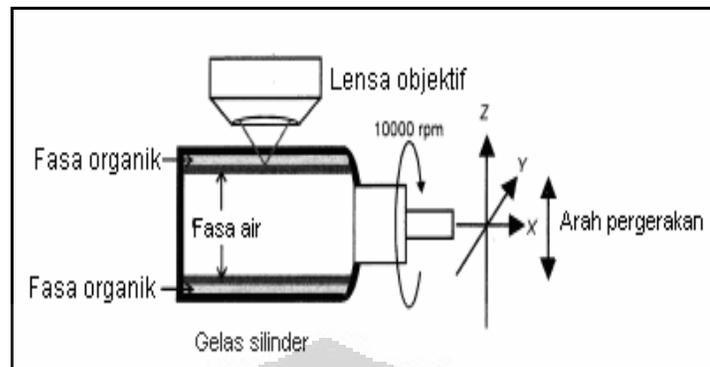
Metode CLM ini dapat digunakan untuk pengukuran kecepatan reaksi pada daerah antarmuka dalam hitungan detik. Teknik ini merupakan teknik pengukuran langsung spesies kimia yang teradsorpsi pada antarmuka cair-cair. Prinsipnya adalah dengan cara memasukkan ke dalam gelas silinder sejumlah kecil volume dari kedua fasa yaitu organik dan air, yang di dalamnya masing-masing sudah terdapat spesi yang akan direaksikan, yaitu ion logam pada fasa air dan ligan pada fasa organik. Kemudian dilakukan putaran dengan kecepatan tinggi, putaran ini akan menyebabkan gaya sentrifugal yang akan menahan kedua fasa pada dinding gelas silinder. Hasilnya, terbentuk membran sangat tipis dengan luas permukaan yang besar. Terbentuknya membran sangat tipis ini disebabkan oleh adanya perbedaan kerapatan dari kedua fasa. Fasa dengan kerapatan lebih besar akan ada di bagian luar, sedangkan fasa dengan kerapatan lebih rendah akan berada di bagian dalam.²⁸ Di antara kedua fasa itu akan terdapat batas

antarmuka kedua fasa tempat terdapatnya spesies antarmuka. Sel gelas silinder mempunyai diameter dalam sebesar 18 mm dan tingginya 33 mm dengan tebal 1 mm. Alat ini dihubungkan dengan *photomultiplier* spektrofotometer UV-Vis.



Gambar 2.5 Sel gelas silinder dengan sistem 2 fasa pada saat diputar dan tidak diputar

Sistem membran ultra tipis dua fasa dapat terbentuk 4 detik setelah dimulainya rotasi, dengan kecepatan rotasi 6000 sampai 7500 rpm.²⁸ pada saat kecepatan rotasinya ditambah maka akan terbentuk membran ultra tipis dengan kestabilan lebih tinggi. Alat rotator dihubungkan dengan tiang yang dilengkapi penjepit agar sel tegak lurus dengan sumbu rotasi dan sinar UV-Vis tepat melewati bagian tengah sel gelas dan akhirnya diperoleh hasil pengukuran yang paling baik.



Gambar 2.6 Sel gelas yang diputar dengan kecepatan 10000 rpm yang di hubungkan dengan *photomultiplier* spektrofotometer UV-Vis arah sinar tegak lurus perputaran silinder gelas.

Karena pengukuran dilakukan pada arah tegak lurus dengan arah rotasi, maka sinar akan melewati kedua fasa dan antarmuka cair-cair sebanyak 2 kali.²⁹ Spektrum yang dihasilkan adalah total dari kedua fasa *bulk* dan antarmuka. Jadi apabila ingin mengetahui konsentrasi yang berasal dari antarmuka perlu dilakukan koreksi terhadap spesi yang ada pada fasa *bulk*.

2.13 Spektrofotometer Ultraviolet-Visibel (UV-Vis)

Spektrofotometer UV-Vis adalah teknik analisis spektroskopik yang menggunakan sumber radiasi elektromagnetik UV yang terletak pada panjang gelombang 190-340 nm dan sinar visibel yang terletak pada daerah dengan panjang gelombang 340-800 nm. Jadi daerah yang bisa diobservasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis adalah pada panjang gelombang 180-800 nm. Pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis ini biasanya

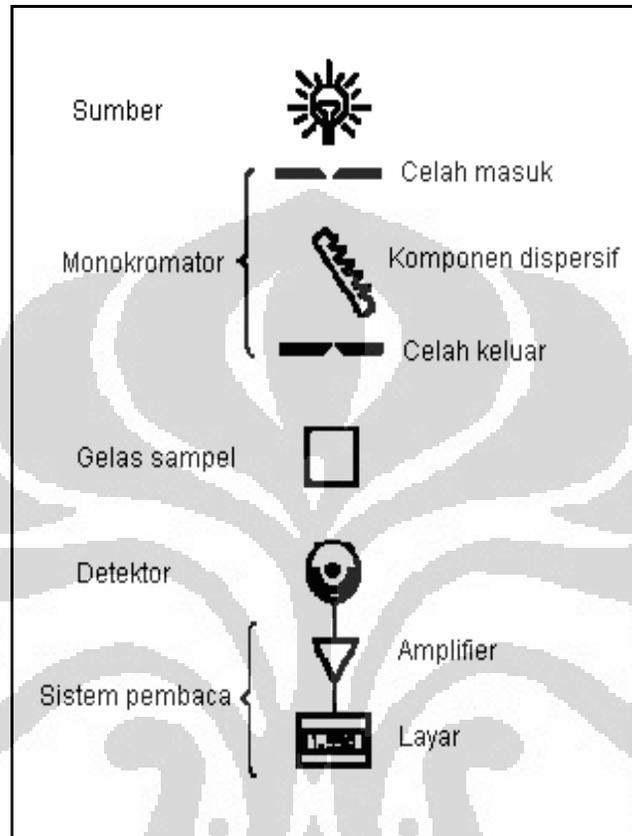
dilakukan pada larutan encer yang berwarna, supaya bisa menyerap warna komplemen dari sinar yang ditransmisikan, dimana larutan encer berwarna ini dilewatkan dengan sinar putih, maka panjang gelombang tertentu akan diadsorp secara selektif pada panjang gelombang tertentu sesuai dengan warna larutan yang dilewatinya, dan yang lainnya akan ditransmisikan.³⁰



Gambar 2.7 Alat Spektrofotometer UV-Vis

Pada penggunaan Spektrofotometer UV-Vis ada pengaruh dari pelarut terhadap spektrum yang dihasilkan. Efek pada spektrum absorpsi dari suatu molekul ketika dilarutkan dalam pelarut bisa berbeda-beda tergantung dari struktur kimianya. Umumnya, pelarut nonpolar dan molekul nonpolar menunjukkan efek yang paling kecil, sedangkan molekul polar menunjukkan perbedaan yang jelas ketika berinteraksi dengan pelarut polar. Interaksi antara zat terlarut dengan pelarut menyebabkan pelebaran pita absorpsi dan bisa mengurangi resolusi struktur. Bentuk ionik bisa terjadi pada kondisi

asam maupun basa. Jadi harus dihindari interaksi antara zat terlarut dan zat pelarut.



Gambar 2.8 Skema alat Spektrofotometer UV-Vis

Dari skema alat pada gambar 2.8, dapat dilihat bahwa Spektrofotometer UV-Vis terdiri atas lima komponen utama, yaitu:

- a. Sumber radiasi
- b. Wadah sampel/kuvet dari bahan kuarsa atau silika
- c. Monokromator
- d. Multiplier dan Detektor
- e. Rekorder atau spektrum readout

Pada pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis yang diukur adalah absorbansi dari sampel. Absorbansi (A) dari suatu larutan merupakan logaritma daya radiasi per radiasi yang diteruskan ($\log I_0/I$) atau logaritma $1/T$ ($T = I/I_0 =$ transmitansi). Absorbansi berbanding lurus dengan panjang medium yang dilalui sinar dan konsentrasi larutan, sesuai dengan hukum Lambert-Beer.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad \dots\dots\dots 2.2$$

Dimana : A = Absorbansi sampel

ϵ = Absorptivitas molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b = Panjang lintasan sinar (cm)

C = Konsentrasi larutan (M)

BAB III

PERCOBAAN

3.1 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini terdiri atas 2 jenis, yaitu berupa padatan dan larutan. Bahan yang berbentuk padatan adalah logam-logam transisi yang digunakan sebagai ion pusat pada kompleks yang akan dibentuk. Untuk membuat larutan stok Co(II) bahan yang digunakan adalah $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Untuk membuat larutan stok Ni(II) bahan yang digunakan adalah $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Untuk membuat larutan stok Zn(II) bahan yang digunakan adalah $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Bahan padatan yang lainnya adalah Ligan 2-(5-Bromo-piridilazo)-5-Dietilaminofenol atau 5-Br-PADAP dibeli dari Tokyo Kasei dan digunakan tanpa proses pemurnian terlebih dahulu. Untuk mengatur pH digunakan larutan buffer asetat (daerah pH 3,00 – 6,00). Dibuat dengan mencampurkan garam $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Merck) dan CH_3COOH (Merck). Padatan NaCl (Merck) untuk mengontrol kekuatan ionik pada 0,1 M dan padatan NaOH (Merck) untuk menaikkan pH larutan.

Bahan-bahan yang berupa larutan adalah heksana teknis (PT. Brataco Chemica) yang kemudian dimurnikan dengan distilasi sederhana. Heksana ini digunakan untuk melarutkan ligan 5-Br-PADAP dan juga sebagai fasa organik pada proses ekstraksi. Etanol 50% untuk melarutkan ligan 5-Br-PADAP pada penentuan molar rasio kompleks. Aseton untuk mencuci alat

gelas. Untuk mengontrol pH pada daerah yang rendah digunakan HCl (Merck). HCl ini juga digunakan sebagai pelarut ion logam yang digunakan. Untuk pengenceran HCl digunakan aquabides. HNO₃ 4 M digunakan untuk membilas alat-alat gelas yang sudah terkontaminasi logam atau senyawa kimia lainnya.

3.2 Alat

Alat-alat yang digunakan untuk penelitian ini adalah alat yang biasa terdapat pada laboratorium. Untuk menimbang bahan yang berupa padatan digunakan neraca timbang analisis. Untuk pembuatan larutan digunakan alat-alat gelas yang ada di laboratorium, yaitu: bejana kimia, pipet volumetri, labu ukur, botol timbang, tabung reaksi, corong, pengaduk kaca, dan pipet tetes. pH larutan diukur dengan pH meter elektronik (Ω MetrOhm).

Pada metode *batch* digunakan tabung reaksi tertutup dengan tinggi 15 cm dan diameter 1,5 cm. Pada metode CLM, digunakan sel gelas silinder yang memiliki tinggi 33 mm diameter 18 mm dan tebal 1 mm. Untuk penginjeksian kedua fasa ke dalam gelas silinder digunakan *micro-syringe*. Sel gelas diputar dengan menggunakan *rotator* kecepatan tinggi (Nakanishi Inc.,NSK).

Pengukuran zat secara spektrofotometri, baik metode *batch* maupun metode CLM menggunakan *photomultiplier* spektrofotometer UV-Vis *double*

beam (Shimadzu 2450 UV-Visibel), dengan sumber sinar berasal dari lampu tungsten dan deuterium (D_2).

3.3 Cara Kerja

3.3.1 Diagram Alir Prosedur Kerja

Diagram alir prosedur kerja dapat dilihat pada Lampiran 1

3.3.2 Pembuatan Larutan

3.3.2.1 Larutan Buffer Asetat

Larutan buffer asetat 0,02 M dibuat dengan campuran asam asetat ($K_a = 1,7498 \times 10^{-5}$) 0,02 M dan amonium asetat 0,02 M, dengan perbandingan volume masing-masing spesi berdasarkan variasi pH yang diinginkan (pH 3,00 - 6,00).

3.3.2.2 Larutan Asam Askorbat

Larutan asam askorbat 0,01 M dibuat sebanyak 25,0 mL dengan melarutkan 0,044 g asam askorbat dalam pelarut aquabides. Larutan asam askorbat mudah teroksidasi sehingga tidak bisa disimpan terlalu lama sebagai larutan stok, maka dibuat segar setiap akan digunakan.

3.3.2.3 Fasa Organik

Larutan stok ligan 5-Br-PADAP $5,00 \times 10^{-4}$ M dibuat dengan melarutkan sebanyak 0,0088 g ligan ke dalam pelarut heksana hingga volume 50,00 mL. Larutan standar ligan dibuat pada daerah konsentrasi $1,00 \times 10^{-6}$ – $2,00 \times 10^{-4}$ dengan mengencerkan larutan stok.

3.3.2.4 Fasa Air

3.3.2.4.1 Larutan Co(II)

Larutan stok Co(II) 0,05 M dibuat dengan melarutkan 0,7276 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam 50,00 mL HCl 0,01 M. Larutan standar Co(II) $5,00 \times 10^{-3}$ M dibuat dengan mengencerkan larutan stok, pada variasi pH 3,00 – 6,00 dengan menggunakan buffer asetat. Sebanyak 1,50 mL asam askorbat 0,01 M dimasukkan ke dalam 25,00 mL larutan Co(II) untuk menjaga kestabilan larutan dari oksidasi oleh udara. Kemudian, diatur kekuatan ionik NaCl 0,10 M.

3.3.2.4.2 Larutan Ni(II)

Larutan stok Ni(II) 0,05 M dibuat dengan melarutkan 0,7267 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam 50,00 mL HCl 0,01 M. Larutan standar Ni(II) $5,00 \times 10^{-3}$ M dibuat dengan mengencerkan larutan stok, pada variasi pH 3,00 – 6,00

dengan menggunakan buffer asetat. Kemudian, diatur kekuatan ionik NaCl 0,10 M.

3.3.2.4.3 Larutan Zn(II)

Larutan stok Zn(II) 0,05 M dibuat dengan melarutkan 0,6536 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam 50,00 mL HCl 0,01 M. Larutan standar Zn(II) $5,00 \times 10^{-3}$ M dibuat dengan mengencerkan larutan stok, pada variasi pH 3,00 – 6,00 dengan menggunakan buffer asetat. Kemudian, diatur kekuatan ionik NaCl 0,10 M.

3.3.3 Penentuan λ_{maks} Ligan 5-Br-PADAP

Sebanyak 4,00 mL larutan ligan 5-Br-PADAP dimasukkan ke dalam kuvet ($b = 1$ cm). Kemudian pengukuran dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm, tetapi sebelumnya dilakukan pengukuran blanko yaitu heksana murni hasil distilasi.

3.3.4 Penentuan Molar Rasio pada kompleks M(II) – 5 -Br-PADAP (dalam Etanol 50%)

Tabung reaksi yang masing-masing mengandung ion logam M(II) dan ligan 5-Br-PADAP dibuat masing-masing sejumlah 5,00 mL. Konsentrasi ion logam dibuat tetap pada $1,00 \times 10^{-5}$ M pada pH optimum (pH 5,23) dan

kekuatan ionik 0,10 M, sedangkan konsentrasi ligan yang digunakan bervariasi mulai dari $4,0 \times 10^{-6}$ M sampai $3,0 \times 10^{-5}$ M.

Masing-masing campuran dikocok di dalam tabung reaksi tertutup hingga tercapai kesetimbangan kemudian dilakukan pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm.

3.3.5 Metode *Batch*

3.3.5.1 Variasi waktu pengocokan

Lamanya pengocokan ditentukan terhadap 5,00 mL fasa air yang mengandung ion logam M(II) $1,00 \times 10^{-3}$ M, kekuatan ionik NaCl 0,1 M pada pH 5,00 dan 5,00 mL fasa organik yang mengandung ligan 5-Br-PADAP $7,48 \times 10^{-5}$ M. Kemudian dilakukan variasi waktu pengocokan yaitu 5 sampai 50 menit. Didiamkan sampai kedua fasa memisah lalu serapan masing-masing fasa diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm, dengan terlebih dahulu dilakukan pengukuran blanko untuk masing-masing fasa.

3.3.5.2 Variasi pH

Sebanyak 5,0 mL fasa air yang mengandung ion logam M(II) $1,00 \times 10^{-3}$ M, kekuatan ionik NaCl 0,10 M pada pH 3,00 dalam tabung reaksi tertutup

ditambahkan sebanyak 5,0 mL fasa organik yang mengandung ligan 5-Br-PADAP $7,48 \times 10^{-5}$ M. Kedua fasa dikocok hingga tercapai keseimbangan reaksi dan didiamkan hingga kedua fasa memisah. Kemudian serapan masing-masing fasa diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm, dengan terlebih dahulu dilakukan pengukuran blanko untuk masing-masing fasa. Langkah percobaan di atas diulangi dengan menggunakan fasa air pada pH 4,00; 4,50; 5,23 dan 6,23.

3.3.5.3 Variasi konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP

Sebanyak 5,0 mL fasa air yang mengandung ion logam M(II) $1,00 \times 10^{-3}$ M, kekuatan ionik NaCl 0,10 M pada pH optimum dimasukkan ke dalam tabung reaksi tertutup. Kemudian tabung reaksi ditambahkan 5,0 mL fasa organik yang mengandung ligan 5-Br-PADAP $5,32 \times 10^{-6}$ M. Kemudian serapan masing-masing fasa diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm, dengan terlebih dahulu dilakukan pengukuran blanko untuk masing-masing fasa. Langkah percobaan di atas diulangi dengan menggunakan variasi konsentrasi ligan $9,28 \times 10^{-7}$ M sampai $3,76 \times 10^{-5}$ M.

3.3.6 Metode *centrifugal liquid membrane* (CLM)

3.3.6.1 Variasi pH

Pengukuran blanko dilakukan terlebih dahulu dengan menginjeksikan 250,00 μL fasa air tanpa ion logam M(II) dengan kekuatan ionik NaCl 0,10 M pada pH 3,05, dan 250,00 μL fasa organik tanpa ligan 5-Br-PADAP dalam sel gelas silinder yang dihubungkan pada *rotator* dan terpasang pada alat spektrofotometer UV-Vis. Sel gelas silinder diputar pada kecepatan tinggi (10000 rpm) dan dilakukan pengukuran secara langsung dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm. *Rotator* dihentikan lalu 300,00 μL fasa organik yang mengandung ligan 5-Br-PADAP $5,27 \times 10^{-5}$ M diinjeksikan ke dalam gelas silinder kemudian diputar dengan kecepatan 10.000 rpm. Segera dilakukan pengukuran langsung dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm.

Rotator dihentikan kembali, pembentukan kompleks dimulai dengan menginjeksikan 300,00 μL fasa air yang mengandung ion logam M(II) $1,09 \times 10^{-3}$ M dengan kekuatan ionik NaCl 0,10 M pada pH 3,05 ke dalam sel gelas silinder, kemudian diputar kembali dengan kecepatan 10000 rpm . Kemudian dilakukan pengukuran langsung dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm. Pengukuran spektra pembentukan kompleks dilakukan pada interval waktu tertentu.

Langkah percobaan di atas diulangi dengan menggunakan fasa air pada pH 4,05; 4,56; 5,23; dan 5,95.

3.3.6.2 Variasi konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks dilakukan sama seperti metode di atas (sub 3.3.6.1), menggunakan fasa air dengan konsentrasi $M(II) = 1,09 \times 10^{-3}$ M pada pH optimum, kekuatan ionik NaCl 0,10 M, dan konsentrasi ligan 5-Br-PADAP pada daerah $1,29 \times 10^{-5}$ M - $6,26 \times 10^{-5}$ M. Kemudian dilakukan pengukuran langsung dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm. Pengukuran spektra pembentukan kompleks dilakukan pada interval waktu tertentu.

3.3.6.3 Variasi konsentrasi ion Logam

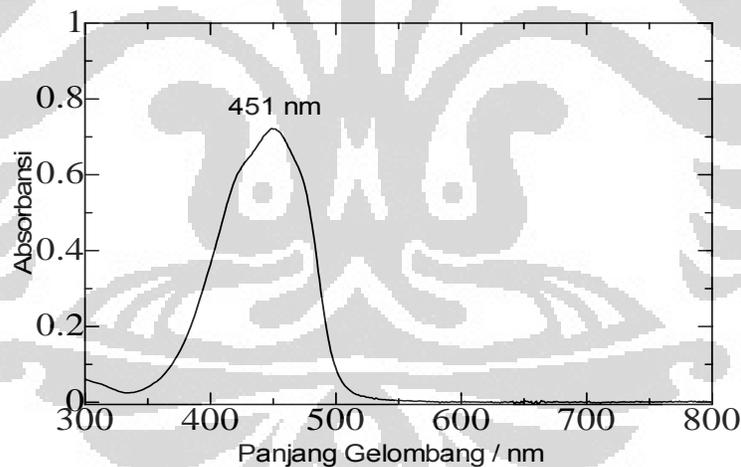
Pembentukan kompleks dilakukan sama seperti metode di atas (sub 3.3.6.1), menggunakan konsentrasi ligan 5-Br-PADAP yang tetap $6,27 \times 10^{-5}$ M, dengan variasi konsentrasi $M(II)$ pada daerah $5,45 \times 10^{-4}$ M - $4,36 \times 10^{-3}$ M. Kemudian dilakukan pengukuran langsung dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm. Pengukuran spektra pembentukan kompleks dilakukan pada interval waktu tertentu.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (λ_{maks}) dan Nilai Absorptivitas Molar (ϵ) Ligan 5-Br-PADAP dalam Heksana

Ligan 5-Br-PADAP merupakan bubuk berwarna oranye, ketika dilarutkan dalam heksana akan membentuk larutan berwarna kuning-oranye. Penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) ligan 5-Br-PADAP ini didasarkan pada spektrum yang dihasilkan dari pengukuran Spektrofotometer UV-Vis.



Gambar 4.1 Spektrum absorpsi UV-Vis ligan 5-Br-PADAP dalam heksana; $[HL] = 2,04 \times 10^{-5} \text{ M}$

Berdasarkan pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis (gambar 4.1) dapat disimpulkan ligan 5-Br-PADAP memiliki nilai absorbansi tertinggi pada panjang gelombang maksimum $\lambda_{\text{maks}} = 451 \text{ nm}$.

Dari penelitian sebelumnya⁷, telah diperoleh nilai absorptivitas molar (ϵ) ligan 5-Br-PADAP dalam heksana sebesar $2,95 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nilai ini yang nantinya akan dipergunakan dalam perhitungan selanjutnya.

Ligan 5-Br-PADAP dapat larut sebagian besar dalam fasa organik, tetapi dapat larut sebagian kecil dalam fasa air. Distribusi rasio (D) ligan di antara dua pelarut ini memiliki nilai yang spesifik, bergantung sistem yang digunakan. Dari penelitian sebelumnya, diperoleh nilai koefisien distribusi rata-rata ligan 5-Br-PADAP dalam sistem heksana-air sebesar 8,81 ($\log K_D = 0,94$).⁸

4.2 Penentuan Molar Rasio Logam : Ligan (M : HL) pada kompleks M(II)- 5-Br-PADAP

Penentuan molar rasio ini dilakukan untuk mengetahui perbandingan molar rasio kompleks logam-ligan yang terbentuk sehingga dapat diketahui spesi kompleks M(II)- 5-Br-PADAP yang terbentuk. Dari penentuan molar rasio ini dapat diketahui stoikiometri dari reaksi antara logam M(II) dengan ligan 5-Br-PADAP, hal ini sangat penting untuk diketahui, karena dari stoikiometri reaksinya dapat diketahui perbandingan antara pereaksi dan produk yang diperoleh. Dari hasil stoikiometri yang diperoleh dapat diketahui pereaksi yang bereaksi, sehingga dapat diketahui produk yang terbentuk. Penentuan molar rasio ini dilakukan dengan cara membentuk kompleks dimana konsentrasi dari salah satu pereaksi dibuat tetap, sedangkan

konsentrasi pereaksi lainnya dibuat bervariasi. Pada penelitian ini, penentuan molar rasio dilakukan dimana konsentrasi ion logam M(II) dibuat tetap sedangkan konsentrasi ligan 5-Br-PADAP dibuat bervariasi.

Dalam penentuan molar rasio ini digunakan larutan etanol 50% sebagai pelarut, sehingga diharapkan sistem hanya berupa satu fasa. Hal ini dimaksudkan agar kesetimbangan reaksi pembentukan kompleks logam-ligan cepat tercapai. Satu fasa terjadi karena tingginya konstanta dielektrikum dari pelarut etanol 50% sehingga dapat melarutkan logam maupun ligan dengan baik.

Pada penentuan molar rasio kompleks M(II) - 5-Br-PADAP ini, konsentrasi ligan dibuat bervariasi dari 4×10^{-6} M hingga $3,0 \times 10^{-5}$ M, sedangkan konsentrasi logam M(II) dibuat tetap pada $1,0 \times 10^{-5}$. Ligan 5-Br-PADAP yang dilarutkan dalam etanol 50% menghasilkan warna kuning-oranye, sedangkan kompleks Co(II) yang terbentuk berwarna ungu, kompleks Ni(II) yang terbentuk berwarna pink, dan kompleks Zn(II) yang terbentuk berwarna pink-kekuningan dengan warna kompleks yang makin jelas pada konsentrasi ligan yang lebih besar, seperti terlihat pada Gambar 4.2.



(a)

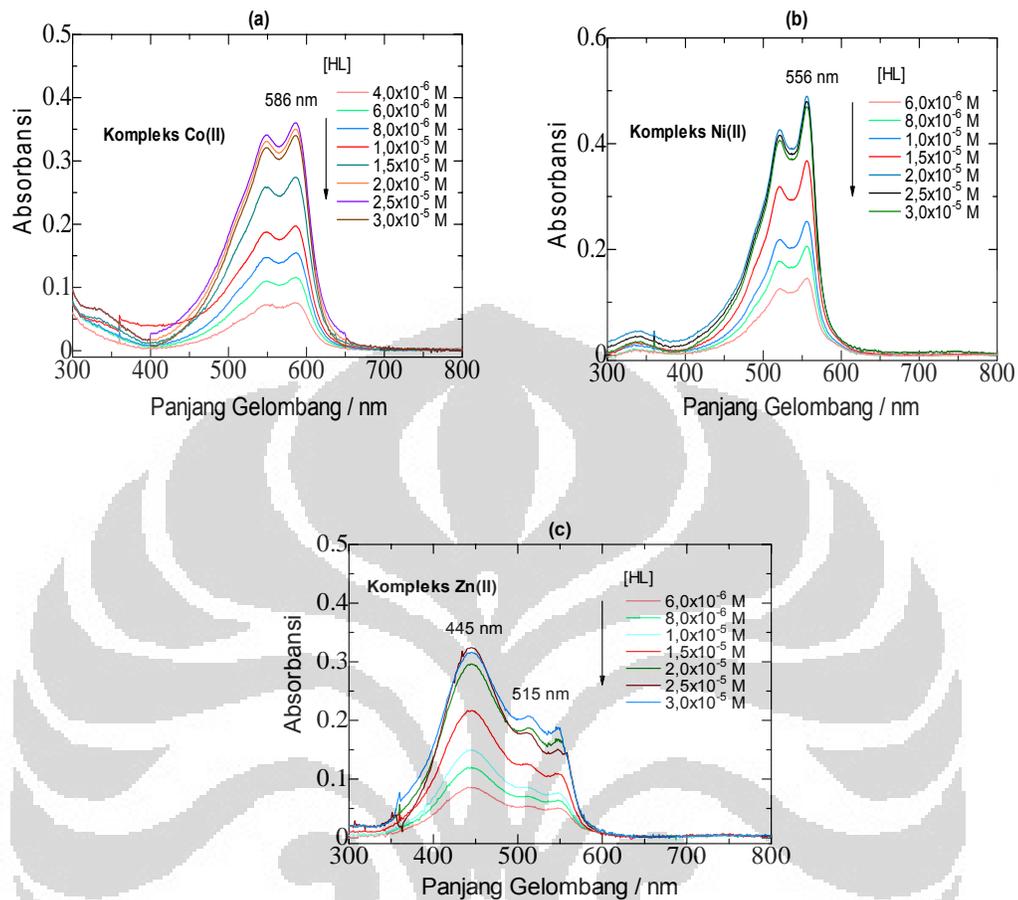
(b)

(c)

Gambar 4.2 Kompleks M(II)-5-Br-PADAP dalam etanol 50% dengan variasi perbandingan molar logam M(II) : ligan 5-Br-PADAP, (a) kompleks Co(II); (b) kompleks Ni(II); (c) kompleks Zn(II)

Dari spektra yang diperoleh dengan pengukuran Spektrofotometer UV-Vis, kompleks M(II) - 5-Br-PADAP yang dilarutkan dalam etanol 50% menghasilkan spektra absorpsi pada panjang gelombang maksimum λ_{maks} masing-masing. Grafik absorbansi terhadap perbandingan konsentrasi $[HL] / [M(II)]$ dapat dilihat pada Gambar 4.3. Sedangkan nilai absorbansi maksimum pada tiap λ_{maks} terhadap variasi perbandingan molar ligan : logam dapat dilihat pada Lampiran 3.1, Lampiran 3.2, dan Lampiran 3.3

Dari Gambar 4.3 dapat diamati bahwa makin besar konsentrasi ligan yang ditambahkan artinya makin besar perbandingan konsentrasi $[HL] / [M(II)]$, maka absorbansi kompleks yang diperoleh juga meningkat, hal ini karena kompleks yang terbentuk semakin banyak.

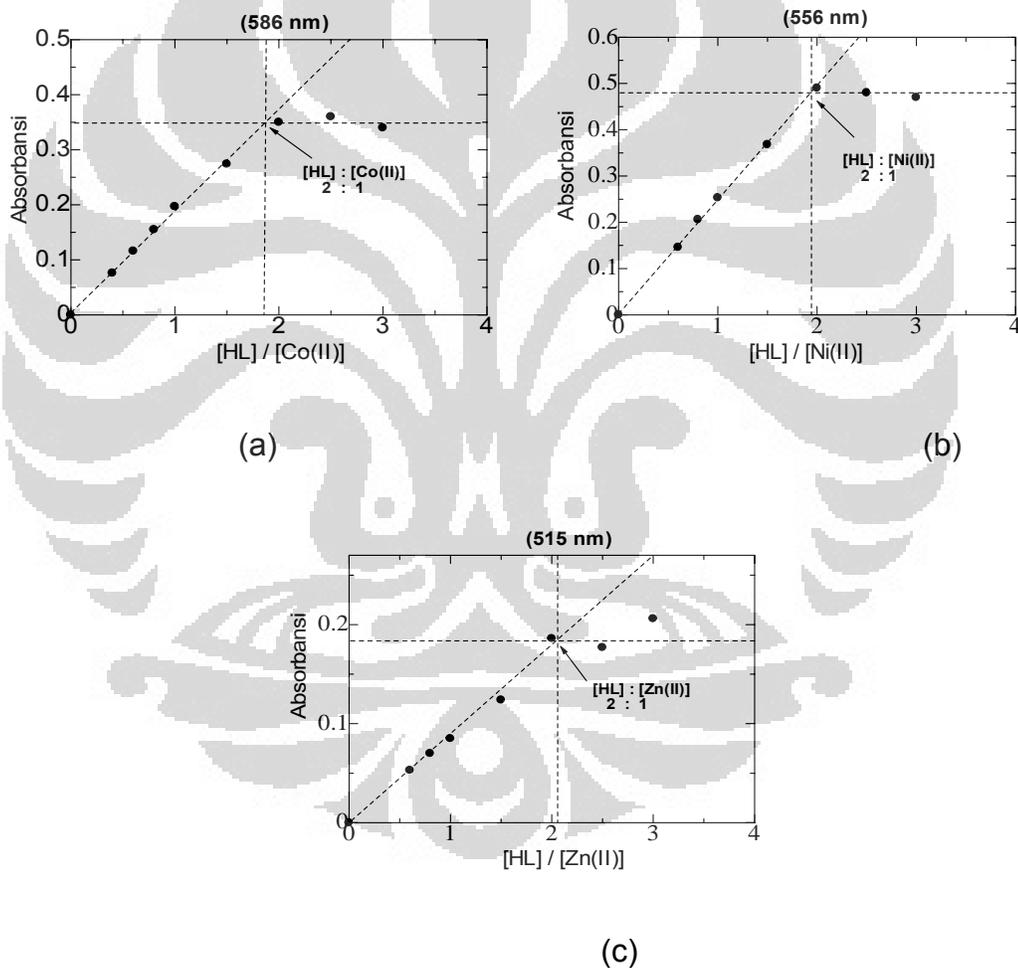


Gambar 4.3 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP dalam penentuan molar rasio [HL] : [M(II)] ; (a) kompleks Co(II); (b) kompleks Ni(II); (c) kompleks Zn(II); [M(II)] = 1,00 x 10⁻⁵ M; [HL] = 4,00 x 10⁻⁶ – 3,00 x 10⁻⁵ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

Tetapi setelah jumlah ligan yang ditambahkan telah mencukupi jumlah yang dibutuhkan untuk bereaksi dengan sejumlah logam yang ada, maka penambahan konsentrasi ligan selanjutnya tidak akan menambah jumlah kompleks yang terbentuk karena molar rasionya telah tercapai, sehingga absorbansinya konstan (Gambar 4.4)

Dari hasil ini diperoleh suatu perbandingan stoikiometri ligan : logam atau $[HL] : [M(II)]$ adalah 2 : 1, dengan demikian satu ion logam $M(II)$ dapat berikatan dengan 2 ligan 5-Br-PADAP untuk membentuk kompleks netral $M(II)L_2$.

menurut reaksi sebagai berikut,



Gambar 4.4 Nilai absorbansi maksimum kompleks pada masing-masing λ_{maks} terhadap perbandingan molar $[HL]/[M(II)]$

4.3 Metode Batch

Metode *batch* merupakan metode ekstraksi cair-cair, dimana bidang kontak atau antarmuka fasa air dan fasa organik yang tidak saling bercampur diperbesar dengan cara dilakukan pengocokan secara teratur. Hal ini memperbesar kemungkinan pembentukan kompleks antara logam dan ligan karena makin banyak tumbukan efektif antar molekul yang terjadi. Metode *batch* ini dilakukan untuk menyelidiki perilaku ekstraksi cair-cair terhadap kesetimbangan pembentukan kompleks logam-ligan yang terjadi pada fasa *bulk*-nya (fasa air dan fasa organik)

Reaksi antara logam M(II) dengan ligan 5-Br-PADAP akan menghasilkan kompleks M(II)- 5-Br-PADAP, yang akan terdistribusi dengan kelarutan relatif pada kedua fasa (fasa air dan fasa organik). Kompleks memiliki kemungkinan larut di dalam fasa yang berbeda antara satu kompleks dengan kompleks yang lainnya tergantung spesi kompleks yang terbentuk.

Setelah proses pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP mencapai kesetimbangan, masing-masing fasa yaitu fasa air dan organik dilakukan pengukuran absorbansi dengan Spektrofotometer UV-Vis. Dari spektra transisi yang diperoleh, dapat disimpulkan kelarutan relatif dari kompleks Co(II)L₂, Ni(II)L₂, dan Zn(II)L₂ pada kedua fasa, serta jumlah kompleks yang terbentuk. Hasil yang diperoleh dari metode *batch* ini nantinya dapat

digunakan sebagai penentuan awal untuk penentuan kinetika dan mekanisme reaksi pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.

4.3.1 Penentuan Panjang Gelombang maksimum (λ_{maks}) dan Koefisien Distribusi (K_D) Kompleks

Pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis akan memberikan spektra transisi elektronik berupa pita serapan (absorpsi) hasil eksitasi elektron yang terjadi akibat penyerapan foton oleh molekul pada daerah λ tertentu. Pita-pita serapan tersebut merupakan karakteristik dari setiap molekul pada masing-masing pelarut. Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) menyatakan posisi panjang gelombang dimana absorbansinya maksimum. Hal ini dapat digunakan untuk penentuan kadar zat dalam suatu sampel.

Kelarutan relatif kompleks yang terbentuk dapat diketahui dari koefisien distribusi (K_D) kompleks M(II)L₂. Koefisien distribusi (K_D) dapat dihitung dengan menggunakan rumus.

$$K_D = \frac{[ML_2]_o}{[ML_2]_a} \dots\dots\dots 4.1$$

dimana : $[ML_2]_o$ adalah konsentrasi kompleks pada fasa organik

$[ML_2]_a$ adalah konsentrasi kompleks pada fasa air

Konsentrasi kompleks ML₂ dalam fasa organik dan fasa air ditentukan dari nilai absorbansi maksimum (λ_{maks}) pada spektra absorpsi hasil pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis terhadap kedua fasa dengan menggunakan Hukum Lambert Beer sesuai dengan persamaan 2.2. Dengan

menggunakan nilai (ϵ) absoptivitas molar kompleks yang diperoleh dari variasi ligan masing-masing kompleks, maka sesuai dengan persamaan 2.2 akan diperoleh konsentrasi kompleks masing-masing fasa. Dengan menggunakan persamaan 4.1 maka akan diperoleh harga koefisien distribusi (K_D).

4.3.1.1 Penentuan (λ_{maks}) kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP

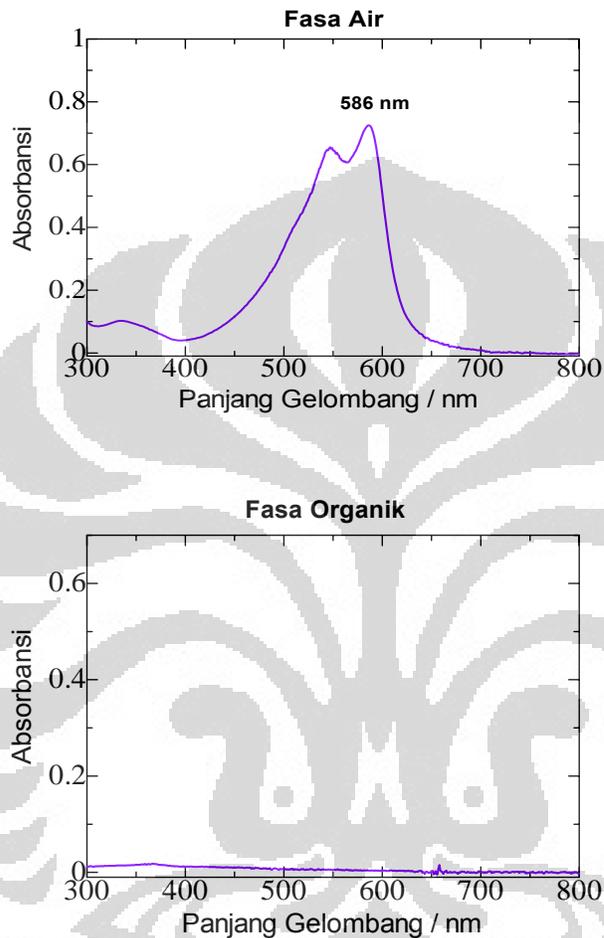
Pembentukan kompleks Co(II)-5-Br-PADAP dengan metode *batch* menghasilkan kompleks berwarna ungu yang relatif larut dalam fasa air, sedangkan pada fasa organik terjadi perubahan warna yang awalnya kuning menjadi bening tidak berwarna. Artinya semua ligan yang telah bereaksi dengan logam membentuk kompleks Co(II)-5-Br-PADAP kemudian kompleks yang terbentuk larut ke dalam fasa air (Gambar 4.5).



Gambar 4.5 Perubahan warna dari pereaksi menjadi kompleks Co(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk; (a) sebelum dikocok, (b) setelah dikocok

Dari hasil pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang antara 300-800 nm, diperoleh pada fasa air spektra serapan dengan absorbansi maksimum pada panjang gelombang (λ_{maks}) 586 nm,

sedangkan pada fasa organik tidak terdapat serapan yang menunjukkan bahwa kompleks tidak terekstrak ke fasa organik (Gambar 4.6).



Gambar 4.6 Spektrum absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis pembentukan monomer kompleks Co(II)-5-Br-PADAP; $[Co(II)] = 1,0 \times 10^{-3} M$; $[HL] = 5,76 \times 10^{-6} M$; $[C_6H_8O_6] = 3,00 \times 10^{-4} M$ $[NaCl] = 0,10 M$; pH 5,23

Dengan menggunakan nilai (ϵ) absopktivitas molar kompleks yang diperoleh dari variasi ligan sebesar $4,04 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ maka sesuai dengan persamaan 2.2 akan diperoleh konsentrasi kompleks dalam masing-masing fasa, yaitu konsentrasi kompleks Co(II)L₂ dalam fasa organik sebesar $9,50 \times$

10^{-8} M dan konsentrasi kompleks dalam fasa air sebesar $1,81 \times 10^{-5}$ M.

Dengan menggunakan persamaan 4.1 maka akan diperoleh harga koefisien distribusi (K_D) sebesar $5,25 \times 10^{-3}$. Nilai koefisien distribusi (K_D) yang kurang dari 1 ini menyatakan bahwa kompleks Co(II)-5-Br-PADAP lebih banyak terdistribusi ke dalam fasa air sehingga dapat disimpulkan bahwa kompleks Co(II)-5-Br-PADAP lebih larut dalam fasa air.

4.3.1.2 Penentuan (λ_{maks}) kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP dengan metode *batch* menghasilkan kompleks berwarna pink atau merah muda yang relatif larut dalam fasa organik. Pada fasa organik ini terjadi perubahan warna larutan yang awalnya kuning yang merupakan warna ligan 5-Br-PADAP menjadi berwarna pink yang merupakan warna dari kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk. Sedangkan pada fasa air hanya terlihat sangat sedikit warna pink (Gambar 4.7).



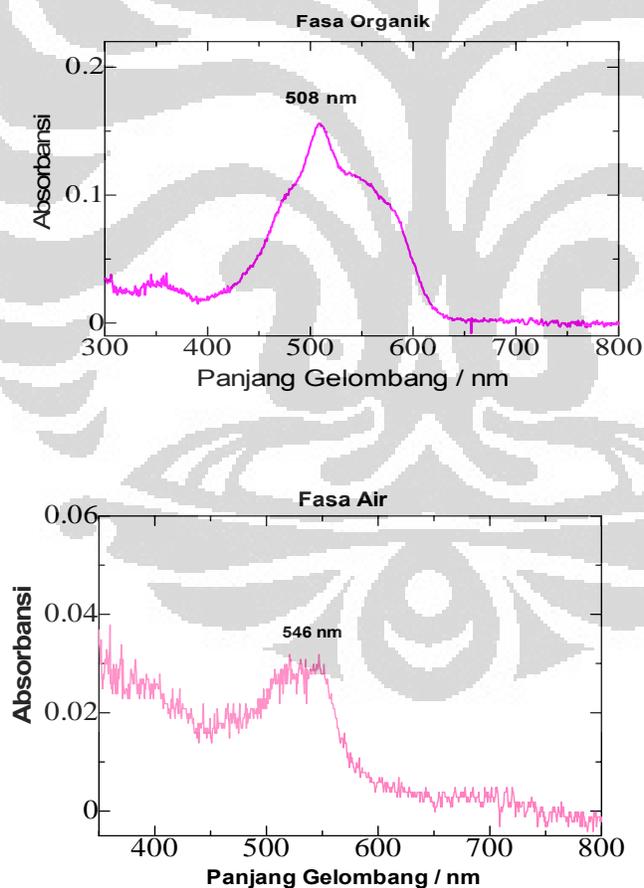
(a)



(b)

Gambar 4.7 Perubahan warna dari pereaksi menjadi kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk; (a) sebelum dikocok, (b) setelah dikocok

Dari hasil pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang antara 300-800 nm, diperoleh pada kedua fasa adanya serapan dari kompleks yang terbentuk, tetapi serapan pada fasa organik lebih besar daripada fasa air. Hal tersebut dikarenakan kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk ini merupakan kompleks netral yang tidak bermuatan sehingga memiliki kecenderungan untuk terekstrak ke fasa organik.



Gambar 4.8 Spektrum absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis pembentukan monomer kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP; $[\text{Ni(II)}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL}] = 5,76 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$; pH 5,23

Dengan menggunakan nilai (ϵ) absopktivitas molar kompleks yang diperoleh dari variasi ligan sebesar $2,96 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ maka sesuai dengan persamaan 2.2 akan diperoleh konsentrasi kompleks dalam masing-masing fasa, yaitu konsentrasi kompleks Ni(II)L₂ dalam fasa organik sebesar $5,27 \times 10^{-6} \text{ M}$ dan konsentrasi kompleks dalam fasa air sebesar $1,01 \times 10^{-6} \text{ M}$. Dengan menggunakan persamaan 4.1 maka akan diperoleh harga koefisien distribusi (K_D) sebesar 5,22. Nilai koefisien distribusi (K_D) yang lebih dari 1 ini menyatakan bahwa kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP lebih banyak terdistribusi ke dalam fasa organik sehingga dapat disimpulkan bahwa kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP lebih larut dalam fasa organik.

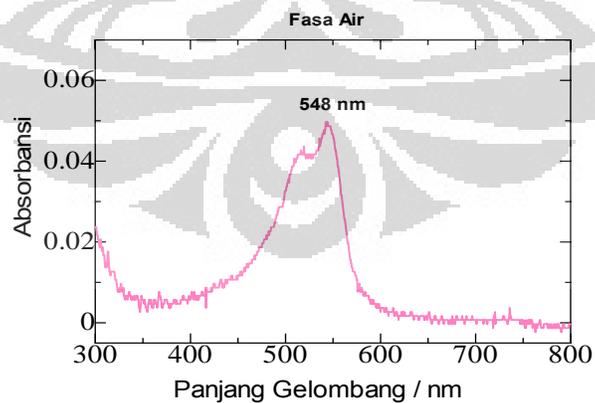
4.3.1.3 Penentuan (λ_{maks}) kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP dengan metode *batch* menghasilkan kompleks berwarna pink atau merah muda dengan sangat cepat (dalam waktu beberapa detik), ketika masih dalam proses pengocokan. Tetapi, ketika pengocokan dihentikan, ternyata ketika kedua fasa memisah dan kompleks yang awalnya terbentuk kembali menjadi warna semula dimana fasa organik berwarna kuning dan fasa air berwarna bening. Maka dapat disimpulkan bahwa kompleks sangat cepat terbentuk (Gambar 4.9).

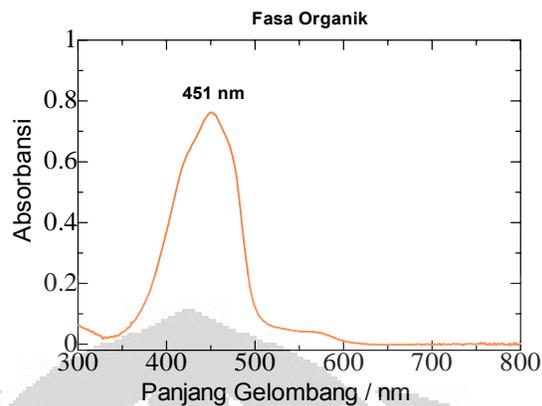


Gambar 4.9 Perubahan warna dari pereaksi menjadi kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP yang terbentuk; (a) sebelum dikocok, (b) setelah dikocok

Dari gambar 4.10 dapat dilihat bahwa kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP tidak terekstrak ke dalam heksana, tetapi terbentuk sedikit di dalam fasa air, tetapi karena kelarutan kompleks Zn(II)-5-Br-PADAP dalam kedua fasa sangat kecil³¹ maka kemungkinan untuk kompleks ini teradsorb pada dinding tabung reaksi dan pada antarmuka heksana-air sangat mungkin terjadi.



(a)



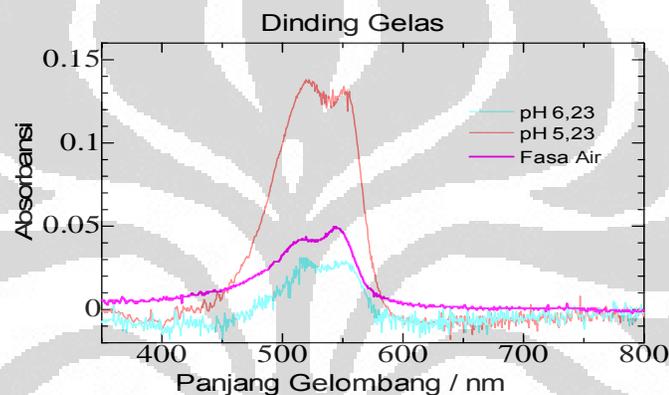
(b)

Gambar 4.10 Spektrum absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis terhadap (a) fasa organik dan (b) fasa air dalam pembentukan monomer kompleks $Zn(II)L_2$; $[Zn(II)] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[HL] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[NaCl] = 0,10 \text{ M}$; pH 5,23

Dengan menggunakan nilai (ϵ) absorptivitas molar kompleks yang diperoleh dari variasi ligan sebesar $3,01 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ maka sesuai dengan persamaan 2.2 akan diperoleh konsentrasi kompleks dalam masing-masing fasa, yaitu konsentrasi kompleks $Zn(II)L_2$ dalam fasa organik sebesar $1,33 \times 10^{-5} \text{ M}$ dan konsentrasi kompleks dalam fasa air sebesar $1,63 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Dengan menggunakan persamaan 4.1 maka akan diperoleh harga koefisien distribusi (K_D) sebesar 0,82. Nilai koefisien distribusi (K_D) yang kurang dari 1 ini menyatakan bahwa kompleks $Zn(II)$ -5-Br-PADAP lebih banyak terdistribusi ke dalam fasa air sehingga dapat disimpulkan bahwa kompleks $Zn(II)$ -5-Br-PADAP lebih larut dalam fasa air.

Untuk mengamati terbentuknya kompleks pada dinding tabung, maka dilakukan pengukuran terhadap kompleks yang menempel pada dinding tabung. Dengan cara setelah reaksi selesai dan kedua fasa dipindahkan dari tabung reaksi, kemudian tabung reaksi dicuci dengan aquadest. Kemudian, serapan pada dinding tabung reaksi diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Gambar 4.11).



Gambar 4.11 Spektra absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis pada dinding gelas dibandingkan dengan pada fasa air terhadap kompleks $Zn(II)L_2$; $[Zn(II)] = 1,00 \times 10^{-3} M$; $[HL] = 2,85 \times 10^{-5} M$; $[NaCl] = 0,10 M$; $pH = 5,23 - 6,23$

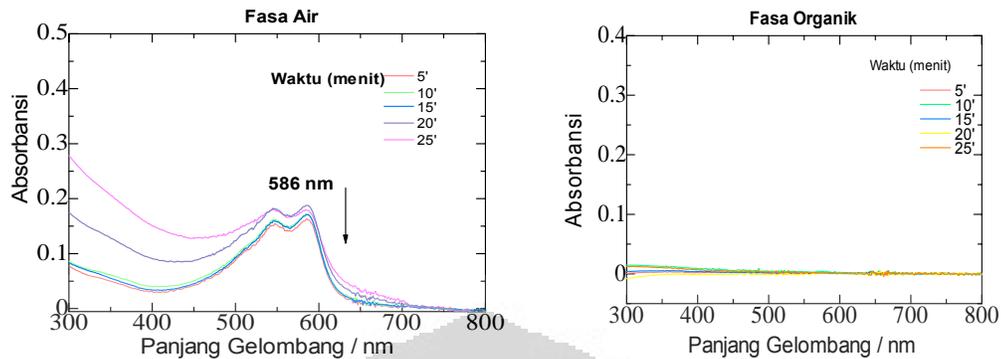
Adanya serapan pada dinding tabung ini membuktikan telah terbentuknya agregat pada dinding tabung. Agregat kompleks cenderung teradsorp pada dinding tabung karena pada antarmuka tidak memungkinkan lagi menampung semua agregat yang terbentuk karena antarmuka cair-cair ini merupakan daerah 2 dimensi yang sempit.¹

4.3.2 Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP

Penentuan waktu optimum ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh lamanya pengocokan terhadap jumlah kompleks M(II) - 5-Br-PADAP yang terbentuk. Makin lama proses pengocokan makin banyak kompleks yang terbentuk hal ini berkaitan dengan makin lamanya waktu kontak efektif yang terjadi antar molekul yang akan bereaksi yaitu antara logam dan ligan. Penentuan waktu optimum ini nantinya akan digunakan sebagai keadaan optimum untuk proses pembentukan kompleks M(II) - 5-Br-PADAP.

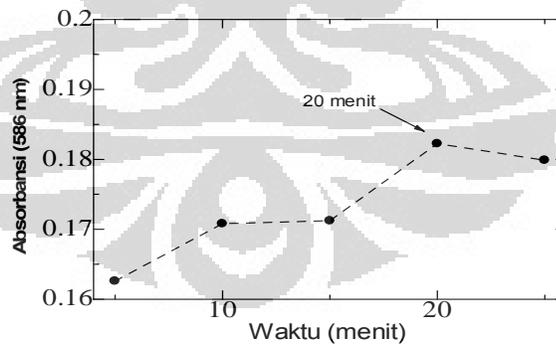
4.3.2.1 Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP

Untuk melihat pengaruh waktu pengocokan terhadap pembentukan kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP, maka fasa air yang mengandung ion logam Co(II) dengan konsentrasi $1,00 \times 10^{-3}$ M dan fasa organik yang mengandung ligan 5-Br-PADAP dengan konsentrasi $7,48 \times 10^{-6}$ M, dikocok pada berbagai variasi waktu. Hasil yang diperoleh terdapat pada Gambar 4.12. Pada gambar ini terlihat bahwa semakin lama waktu pengocokan yang dilakukan, semakin tinggi nilai absorbansi kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP yang diperoleh, sehingga molekul kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP yang dihasilkan juga semakin banyak.



Gambar 4.12 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Co(II)–5-Br-PADAP dalam fasa air dan fasa organik dalam penentuan waktu optimum [Co(II)] = $1,0 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $7,48 \times 10^{-6}$ M; [C₆H₈O₆] = $4,00 \times 10^{-4}$ M [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23 waktu = 5 – 25 menit

Waktu minimum pengocokan ekstraksi pembentukan kompleks Co(II)–5-Br-PADAP ditentukan dengan mengalurkan absorbansi pada λ_{\max} 586 nm dengan lama waktu pengocokan. Hasil yang diperoleh terdapat pada Gambar 4.13.

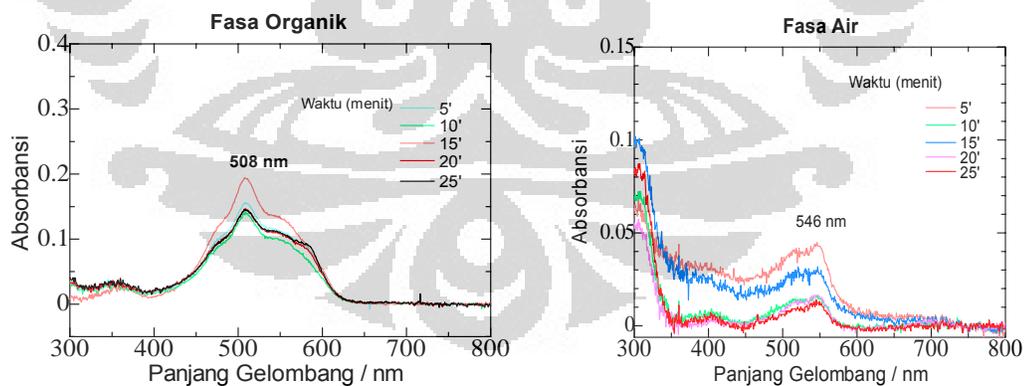


Gambar 4.13 Hubungan absorbansi kompleks Co(II)–5-Br-PADAP dalam fasa air pada λ_{\max} 586 nm dengan berbagai waktu pengocokan ekstraksi

Gambar 4.13 menunjukkan bahwa waktu pengocokan sampai 20 menit, absorbansi naik dengan cukup signifikan. Namun ketika pengocokan yang dilakukan selama 25 menit absorbansinya mulai konstan. Data nilai hubungan antara waktu pengocokan dengan nilai absorbansi dapat dilihat dalam Lampiran 3.4.

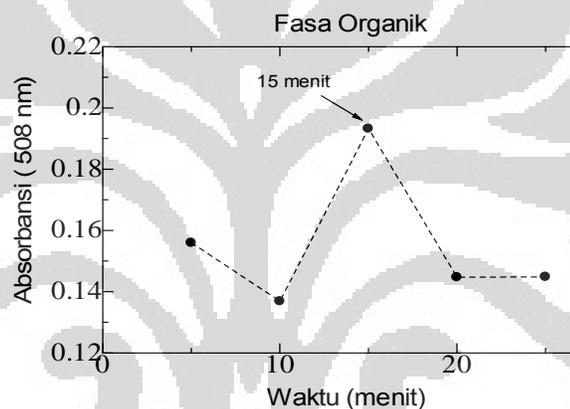
4.3.2.2 Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP

Untuk melihat pengaruh waktu pengocokan terhadap pembentukan kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP, maka fasa air yang mengandung ion logam Ni(II) dengan konsentrasi $1,00 \times 10^{-3}$ M dan fasa organik yang mengandung ligan 5-Br-PADAP dengan konsentrasi $9,97 \times 10^{-6}$ M, dikocok pada berbagai variasi waktu. Hasil yang diperoleh terdapat pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP dalam fasa air dan fasa organik dalam penentuan waktu optimum [Ni(II)] = $1,0 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $9,97 \times 10^{-6}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23; waktu = 5 – 25 menit

Pada gambar 4.14 terlihat bahwa semakin lama waktu pengocokan yang dilakukan, semakin tinggi nilai absorbansi kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP yang diperoleh, sehingga molekul kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP yang dihasilkan juga semakin meningkat. Waktu minimum pengocokan ekstraksi pembentukan kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP ditentukan dengan mengalurkan absorbansi pada λ_{\max} 508 nm dengan lama waktu pengocokan. Hasil yang diperoleh terdapat pada Gambar 4.15



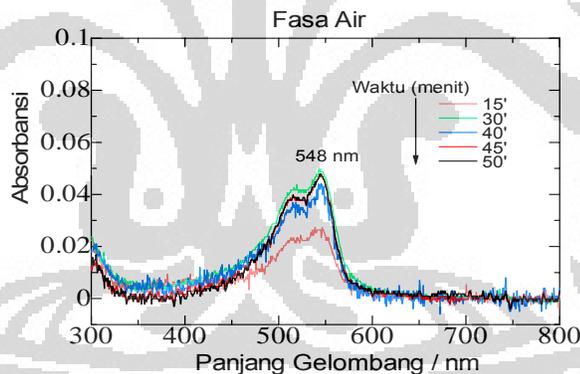
Gambar 4.15 Hubungan absorbansi kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP dalam fasa air pada λ_{\max} 508 nm dengan berbagai waktu pengocokan ekstraksi

Gambar 4.15 menunjukkan bahwa waktu pengocokan sampai 15 menit, absorbansi naik dengan cukup signifikan. Namun ketika pengocokan yang dilakukan selama 20 menit absorbansinya mulai cenderung turun hal tersebut dikarenakan pada waktu yang lama kompleks akan cenderung untuk terbentuk suatu agregat. Dari hasil ini disimpulkan bahwa reaksi pembentukan kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP dapat dianggap sempurna

setelah pengocokan selama 15 menit. Data nilai hubungan antara waktu pengocokan dengan nilai absorbansi dapat dilihat dalam Lampiran 3.5.

4.3.2.3 Penentuan Waktu Optimum Ekstraksi Reaksi Pembentukan Kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP

Untuk melihat pengaruh waktu pengocokan terhadap pembentukan kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP, maka fasa air yang mengandung ion logam Zn(II) dengan konsentrasi $1,00 \times 10^{-3}$ M dan fasa organik yang mengandung ligan 5-Br-PADAP dengan konsentrasi $2,85 \times 10^{-6}$ M, dikocok pada berbagai variasi waktu. Hasil yang diperoleh terdapat pada Gambar 4.16.

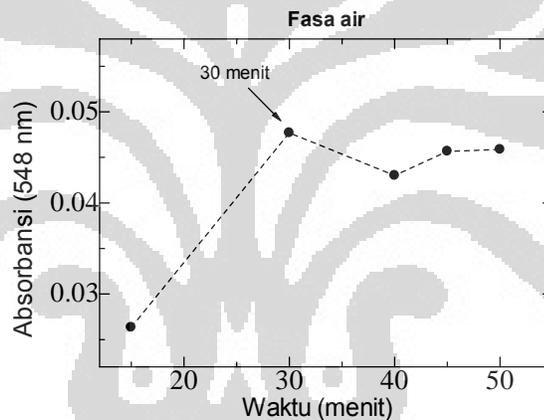


Gambar 4.16 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP dalam fasa air dalam penentuan waktu optimum $[Zn(II)] = 1,0 \times 10^{-3}$ M; $[HL] = 2,85 \times 10^{-5}$ M; $[NaCl] = 0,10$ M; pH 5,23; waktu = 15 – 50 menit

Berbeda dengan kompleks Co(II) dan Ni(II), kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP terbentuk dengan sangat cepat selama proses pengocokan, tetapi ketika pengocokan dihentikan warna kompleks yang terbentuk segera

menghilang seiring memisahkannya kedua fasa, hal ini dikonfirmasi karena kompleks yang terbentuk memiliki kelarutan yang sangat kecil pada kedua fasa, tetapi hanya terbentuk sangat sedikit pada fasa air³¹.

Waktu minimum pengocokan ekstraksi pembentukan kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP ditentukan dengan mengalurkan absorbansi pada λ_{\max} 548 nm dengan lama waktu pengocokan. Hasil yang diperoleh terdapat pada Gambar 4.17



Gambar 4.17 Hubungan absorbansi kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP dalam fasa air pada λ_{\max} 548 nm dengan berbagai waktu pengocokan ekstraksi

Dari Gambar 4.17 dapat dilihat, dikarenakan kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP yang terbentuk tidak stabil pada kedua fasa, maka diperlukan waktu kontak yang lebih lama supaya jumlah kompleks yang terbentuk pada fasa air lebih banyak. Gambar 4.17 menunjukkan bahwa waktu pengocokan sampai 30 menit, absorbansi naik dengan cukup signifikan. Namun setelah pengocokan yang dilakukan selama 30 menit absorbansinya mulai konstan.

Dari hasil ini disimpulkan bahwa reaksi pembentukan kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP dapat dianggap stabil setelah pengocokan selama 30 menit.

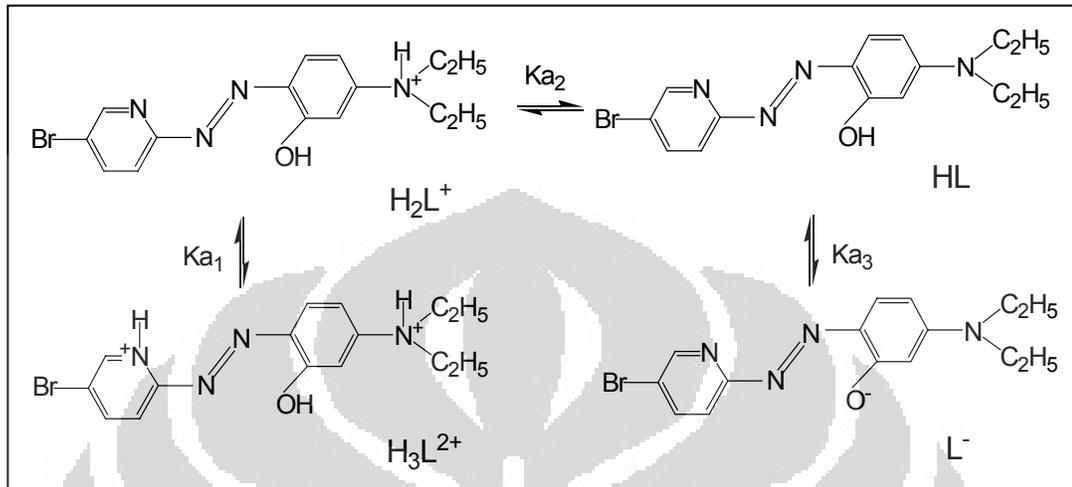
Data nilai hubungan antara waktu pengocokan dengan nilai absorbansi dapat dilihat dalam Lampiran 3.6.

4.3.3 Pengaruh pH Terhadap Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks M(II) – 5 -Br-PADAP dipengaruhi oleh konsentrasi H^+ yang terkandung dalam fasa air yang digunakan untuk pembentukan kompleks. Semakin banyak konsentrasi H^+ yang terdapat dalam fasa air, maka pembentukan kompleks akan semakin lambat dan kecil. Ini disebabkan pada pH yang rendah konsentrasi H^+ makin banyak sehingga kemungkinan terjadinya protonasi pada ligan semakin besar. Protonasi yang terjadi pada ligan 5-Br-PADAP dibatasi oleh harga pK_a , ligan 5-Br-PADAP termasuk ligan asam lemah dimana harga ketiga pK_a ligan antara lain: $pK_{a1} = 0,10$, $pK_{a2} = 2,02$ dan $pK_{a3} = 11,30$.

Semakin rendah pH, protonasi yang terjadi pada ligan akan semakin banyak. Protonasi yang terjadi pada atom N gugus dietilamino tidak akan terlalu mempengaruhi ikatan antara logam dengan ligan. Sedangkan protonasi pada atom O gugus hidroksil fenol akan menghambat ikatan antara logam dengan ligan, sehingga semakin banyak konsentrasi H^+ yang ada dalam larutan, maka kompleks yang terbentuk akan semakin sedikit dan

pembentukan kompleks akan semakin lambat. Karena sulitnya logam bereaksi pada ligan yang sudah terprotonasi.

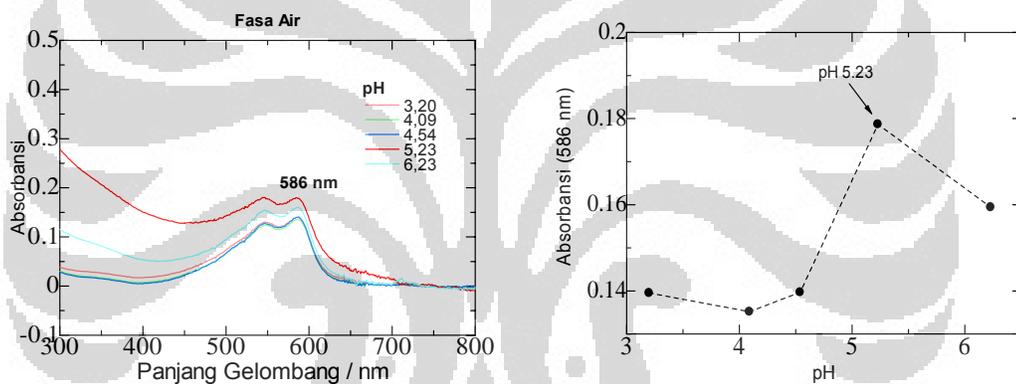


Gambar 4.18 Harga pK_a ligan 5-Br-PADAP²¹

4.3.3.1 Pengaruh pH Terhadap Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP

Untuk melihat adanya pengaruh pH terhadap pembentukan kompleks Co(II)- 5-Br-PADAP, dilakukan pembentukan kompleks dengan variasi pH 3,20 – 6,23. Dari variasi pH tersebut diperoleh spektra serapan seperti yang terlihat pada Gambar 4.19. Pada daerah pH 3,20 – 5,23 terlihat bahwa semakin besar pH, kompleks yang terbentuk pada kesetimbangan reaksi akan semakin banyak. Hal ini lebih jelas terlihat dari plot antara nilai absorbansi kompleks pada $\lambda_{maks} = 586 \text{ nm}$ terhadap pH, seperti terlihat pada Gambar 4.19.

Pada pH yang lebih besar dari 5,23 yaitu pH 6,23 terjadi penurunan absorbansi, artinya jumlah kompleks yang terbentuk semakin sedikit hal ini dikarenakan pada pH yang terlalu tinggi kemungkinan terjadi hidrolisis semakin besar. Lagipula, pada pH yang terlalu tinggi juga bisa menyebabkan terbentuknya hidroksida logam Co(OH)_2 terutama bila harga hasil kali kelarutan (K_{sp}) dari Co(OH)_2 telah tercapai. Terjadinya hidroksida logam ini dapat mengurangi konsentrasi logam Co(II) bebas dalam larutan, sehingga jumlah kompleks yang terbentuk semakin sedikit.

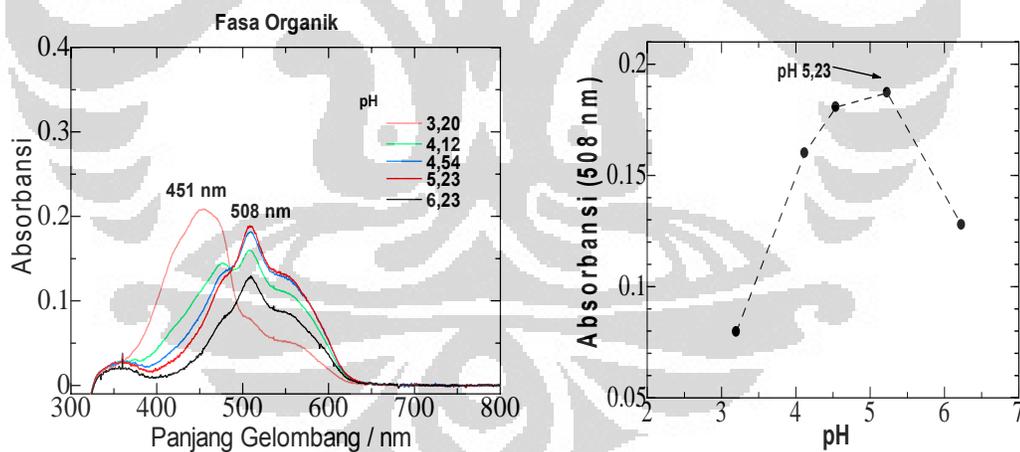


Gambar 4.19 Spektra pembentukan kompleks $\text{Co(II)} - 5\text{-Br-PADAP}$ dalam fasa air terhadap variasi pH, $[\text{Co(II)}] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL}] = 7,48 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 4,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$; pH 3,20 – 6,23

Data nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$ terhadap variasi pH dapat dilihat dalam Lampiran 3.7.

4.3.3.2 Pengaruh pH Terhadap Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP

Untuk melihat adanya pengaruh pH terhadap pembentukan kompleks Ni(II)- 5-Br-PADAP, dilakukan pembentukan kompleks dengan variasi pH 3,20 – 6,23. Dari variasi pH tersebut diperoleh spektra serapan seperti yang terlihat pada Gambar 4.20(a). Pada daerah pH 3,20 – 5,23 terlihat bahwa semakin besar pH, kompleks yang terbentuk pada kesetimbangan reaksi akan semakin banyak. Hal ini lebih jelas terlihat dari plot antara nilai absorbansi kompleks pada $\lambda_{maks} = 508 \text{ nm}$ terhadap pH, seperti terlihat pada Gambar 4.20(b).

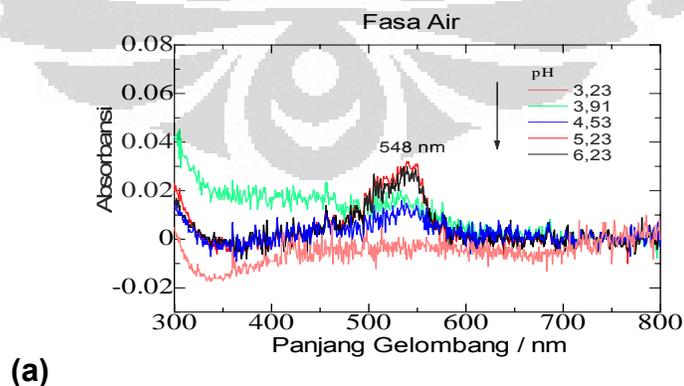


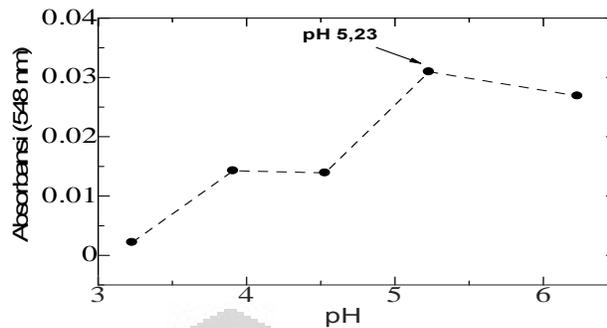
Gambar 4.20 Spektra pembentukan kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa organik terhadap variasi pH, dan Grafik nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{maks} = 508 \text{ nm}$ terhadap variasi pH; $[\text{Ni(II)}] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL}] = 9,97 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$; pH 3,20 – 6,23

Dari gambar 4.20 dapat dilihat pada pH yang terlalu rendah (pH 3,20) protonasi dari ligan 5-Br-PADAP terjadi sangat banyak, dapat dibuktikan dengan sedikitnya kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP yang terbentuk sedangkan absorbansi dari sisa ligan yang tidak bereaksi cukup tinggi, artinya masih banyak ligan yang tidak bereaksi dengan logam Ni(II). Data nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{maks} = 508 \text{ nm}$ terhadap variasi pH dapat dilihat dalam Lampiran 3.8.

4.3.3.3 Pengaruh pH Terhadap Pembentukan Kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP

Untuk melihat adanya pengaruh pH terhadap pembentukan kompleks Zn(II)- 5-Br-PADAP, dilakukan pembentukan kompleks dengan variasi pH 3,20 – 6,23. Dari variasi pH tersebut diperoleh spektra serapan seperti yang terlihat pada Gambar 4.21 (a). Data nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{maks} = 548 \text{ nm}$ terhadap variasi pH dapat dilihat dalam Lampiran 3.9.





(b)

Gambar 4.21 (a) Spektra pembentukan kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa air terhadap variasi pH, dan (b) Grafik nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{maks} = 548 \text{ nm}$ terhadap variasi pH; $[\text{Zn(II)}] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HL}] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$; pH 3,20 – 6,23

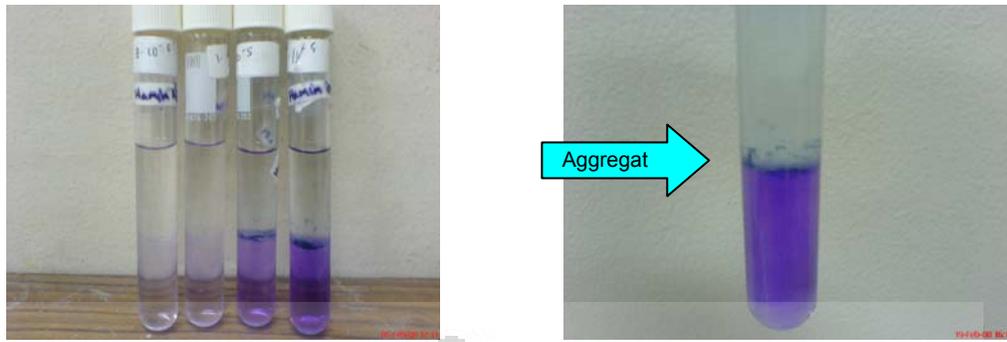
4.3.4 Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP Terhadap Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP pada pH Tetap

Pada penelitian ini, konsentrasi ion logam M(II) yang digunakan untuk reaksi pembentukan kompleks M(II)L_2 relatif besar jika dibandingkan dengan konsentrasi ligan 5-Br-PADAP yang digunakan. Tujuannya adalah agar proses pembentukan kompleks dapat memberikan hasil reaksi yang optimal. Dengan konsentrasi ligan yang jauh lebih kecil dibandingkan konsentrasi logam yang digunakan, diharapkan semua ligan bisa bereaksi dengan logam. Jadi, dalam reaksi ini ligan 5-Br-PADAP bertindak sebagai reaksi pembatas.

4.3.4.1 Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP Terhadap Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP pada pH Tetap

Pengaruh konsentrasi ligan (HL) terhadap pembentukan kompleks dengan metode *batch* dilihat dengan membuat logam Co(II) pada konsentrasi tetap yaitu $1,00 \times 10^{-3}$ M, sedangkan konsentrasi ligan dibuat bervariasi pada daerah $9,28 \times 10^{-7} - 3,51 \times 10^{-5}$ M. Dari hasil pembentukan kompleks Co(II)L₂ dengan metode *batch*, terlihat bahwa bila konsentrasi ligan yang digunakan relatif rendah, maka kompleks yang terbentuk akan memiliki konsentrasi yang rendah dan berupa monomer kompleks serta cenderung terdistribusi dalam fasa air. Sedangkan bila konsentrasi ligan relatif tinggi, maka kompleks yang dihasilkan akan membentuk agregat (kumpulan kompleks), yang cenderung teradsorpsi pada antarmuka heksana-air.

Hal tersebut dikarenakan agregat kompleks Co(II)L₂ ini memiliki kepolaran yang relatif berbeda dengan kedua fasa. Oleh karena itu, agregat kompleks ini cenderung tidak larut di dalam kedua fasa, tetapi ada pada antar heksana-air, atau memungkinkan juga agregat kompleks Co(II)L₂ ini akan *creeping* (merayap) pada dinding gelas tabung reaksi apabila sudah tidak bisa berada pada antarmuka heksana-air karena antarmuka ini hanya daerah dua dimensi yang sangat tipis¹. Jadi tidak memungkinkan semua agregat bisa berada pada antarmuka. Seperti terlihat pada Gambar 4.22.



(a)

(b)

Gambar 4.22 (a) Kompleks Co(II)-5-Br-PADAP dengan variasi konsentrasi ligan 5-Br-PADAP; (b) Terbentuknya agregat pada antamuka heksana-air

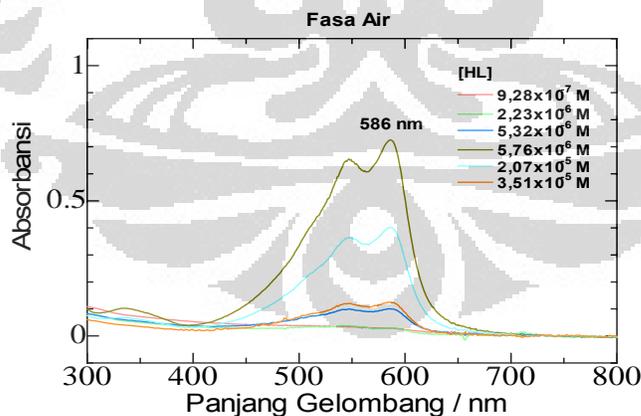
Dari spektra absorpsi hasil pengukuran Spektrofotometer UV-Vis terhadap fasa organik (Gambar 4.23(a)) menjelaskan bahwa penggunaan ligan pada daerah konsentrasi relatif rendah ($9,28 \times 10^{-7} - 5,32 \times 10^{-6}$ M) akan meningkatkan pembentukan kompleks (monomer) yang terekstrak dalam fasa air dalam kenaikan yang linier seiring dengan peningkatan konsentrasi ligan. Pada konsentrasi ligan yang cukup tinggi ($5,76 \times 10^{-6}$) akan terbentuk agregat tetapi dalam jumlah sedikit, sehingga sebagian kecil agregat akan dapat tersolvasi oleh pelarut air dan mudah untuk terurai kembali menjadi kompleks.

Bila digunakan ligan dengan konsentrasi yang lebih tinggi lagi (lebih besar dari $2,07 \times 10^{-5}$ M), maka konsentrasi monomer kompleks yang dihasilkan sangat besar dan menyebabkan pembentukan agregat yang stabil dalam jumlah besar. Tingginya konsentrasi monomer kompleks tersebut juga meningkatkan pembentukan dimer, trimer, dan seterusnya,

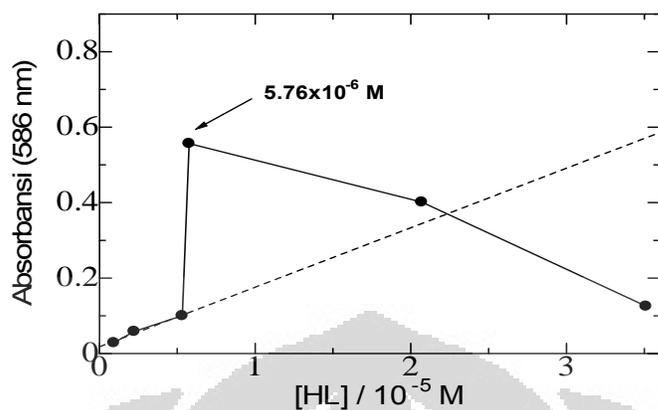
yang juga relatif teradsorpsi pada antarmuka heksana-air. Sehingga konsentrasi monomer kompleks yang masih tersisa dalam fasa air semakin sedikit (Gambar 4.23 (b)).

Konsentrasi kompleks yang larut dalam fasa air sesuai dengan variasi konsentrasi ligan yang digunakan tersebut diamati berdasarkan nilai absorbansi kompleks pada $\lambda_{maks} = 586$ nm dan dapat dilihat pada Lampiran 3.10. Berdasarkan meningkatnya konsentrasi ligan pada daerah konsentrasi $9,28 \times 10^{-7} - 5,32 \times 10^{-6}$ M terjadi peningkatan yang cukup linier dari konsentrasi monomer kompleks $Co(II)L_2$ yang terlarut dalam fasa air.

Maka dari slope yang diperoleh berdasarkan plot antara konsentrasi monomer kompleks $Co(II)L_2$ terhadap absorbansi pada fasa air, $\lambda_{maks} = 586$ nm, dapat ditentukan nilai absorptivitas molar kompleks (ϵ) dengan menggunakan Hukum Lambert Beer (Persamaan 2.2).



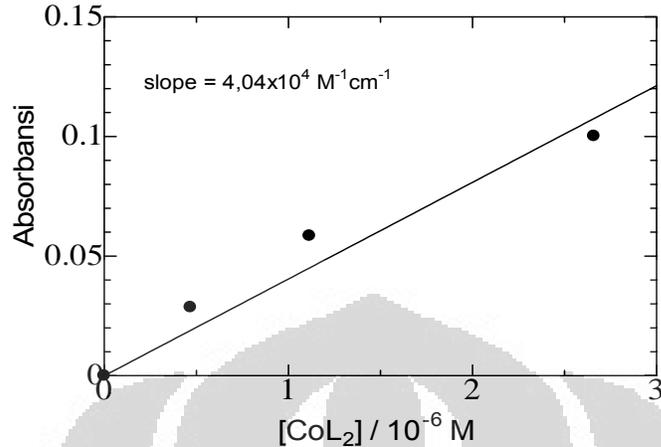
(a)



(b)

Gambar 4.23 (a) Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa air terhadap variasi [HL], dan (b) Grafik nilai absorbansi maksimum kompleks pada $\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$ terhadap variasi [HL]; [Co(II)] = $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; [HL] = $9,28 \times 10^{-7} - 3,51 \times 10^{-5} \text{ M}$; [C₆H₈O₆] = $4,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; [NaCl] = $0,10 \text{ M}$; pH 5,23

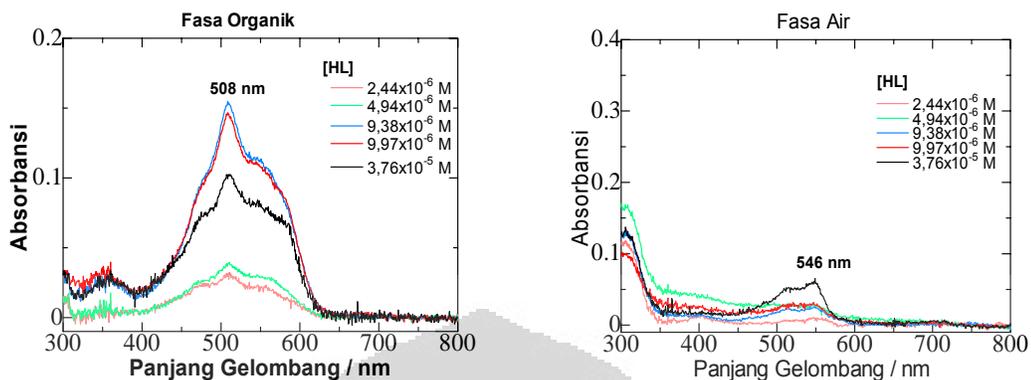
Konsentrasi ligan yang bereaksi menentukan konsentrasi kompleks yang terbentuk. Berdasarkan penentuan molar rasio dengan pelarut etanol 50% (sub bab 4.2) didapat molar rasio [HL] / [Co(II)] yaitu 2 : 1, maka konsentrasi kompleks yang terbentuk adalah setengah dari konsentrasi ligan yang digunakan. Dengan menggunakan nilai b sesuai dengan lebar kuvet (1 cm), maka plot antara nilai absorbansi kompleks ($\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$) dengan konsentrasi kompleks Co(II)L₂ (Gambar 4.24) memberikan nilai absorptivitas molar (ϵ) monomer kompleks sebesar $4,04 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Data perbandingan absorbansi kompleks ($\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$) dengan konsentrasi kompleks Co(II)L₂ dapat dilihat pada Lampiran 3.11.



Gambar 4.24 Plot antara absorbansi kompleks Co(II)L₂ pada $\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$ terhadap variasi [Co(II)L₂]; [Co(II)] = $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; [Co(II)L₂] = $4,68 \times 10^{-7} - 2,66 \times 10^{-6} \text{ M}$; [NaCl] = $0,10 \text{ M}$; pH 5,23

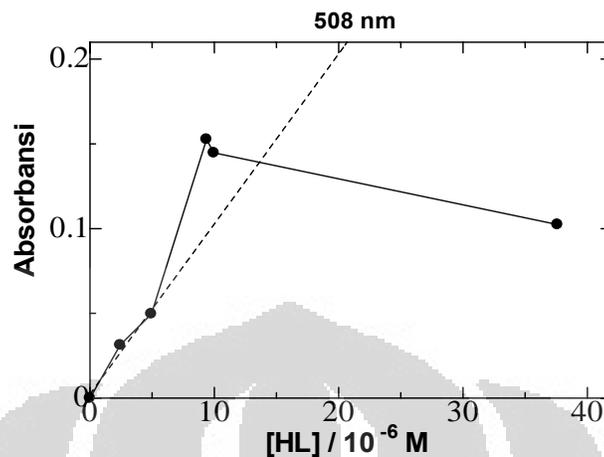
4.3.4.2 Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP Terhadap Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP pada pH Tetap

Pengaruh konsentrasi ligan (HL) terhadap pembentukan kompleks pada pH tetap dengan metode *batch* dilihat dengan memvariasikan konsentrasi HL pada daerah $2,44 \times 10^{-6} - 3,76 \times 10^{-5} \text{ M}$, dengan konsentrasi ion logam Ni(II) dibuat tetap pada konsentrasi $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Dari hasil pembentukan kompleks Ni(II)-5-Br-PADAP dengan metode *Batch*, dengan variasi konsentrasi ligan (HL), maka kompleks yang berwarna pink berada dalam fasa organik. Juga diperoleh serapan pada fasa air dengan jumlah yang sedikit dibandingkan pada fasa organik, maka dapat disimpulkan bahwa kompleks lebih larut dalam fasa organik.



Gambar 4.25 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP dalam variasi [HL] dalam fasa air dan fasa organik; [Ni(II)] = $1,0 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $2,44 \times 10^{-6}$ – $3,76 \times 10^{-5}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

Pada Gambar 4.25, terlihat saat penambahan konsentrasi ligan yang relatif rendah, $2,44 \times 10^{-6}$ - $4,94 \times 10^{-6}$ M terjadi peningkatan absorbansi dari kompleks, tetapi saat penambahan ligan yang lebih besar lagi mulai terjadi penurunan absorbansi dari kompleks, sedangkan dalam fasa air hanya terdapat sedikit serapan dari kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP. Untuk konsentrasi ligan yang relatif tinggi, maka akan terbentuk agregat dari monomer kompleks $(NiL_2)_n$. Agregat (kumpulan kompleks) yang terbentuk ini akan cenderung teradsorpsi pada antarmuka heksana-air dan juga pada dinding gelas, sehingga absorbansi kompleks dalam fasa organik akan jauh berkurang seiring dengan semakin besarnya konsentrasi ligan (HL) yang ditambahkan (gambar 4.26).



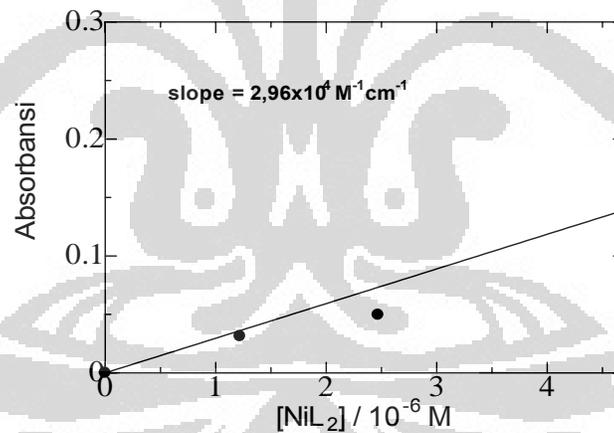
Gambar 4.26 Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa organik, pada $\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$ terhadap variasi [HL], [HL] = $2,44 \times 10^{-6} - 3,76 \times 10^{-5} \text{ M}$

Konsentrasi kompleks yang terekstrak dalam fasa organik sesuai dengan variasi konsentrasi ligan yang digunakan tersebut diamati berdasarkan nilai absorbansi kompleks pada $\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$ dan dapat dilihat pada Lampiran 3.12.

Berdasarkan meningkatnya konsentrasi ligan pada daerah konsentrasi $2,44 \times 10^{-6} - 9,38 \times 10^{-6} \text{ M}$ terjadi peningkatan yang cukup linier dari konsentrasi monomer kompleks Ni(II)L₂ yang terekstrak dalam fasa organik.

Maka dari slope yang diperoleh berdasarkan plot antara konsentrasi monomer kompleks Ni(II)L₂ terhadap absorbansi pada fasa organik, $\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$, dapat ditentukan nilai absorptivitas molar kompleks (ϵ) dengan menggunakan Hukum Lambert Beer (Persamaan 2.2).

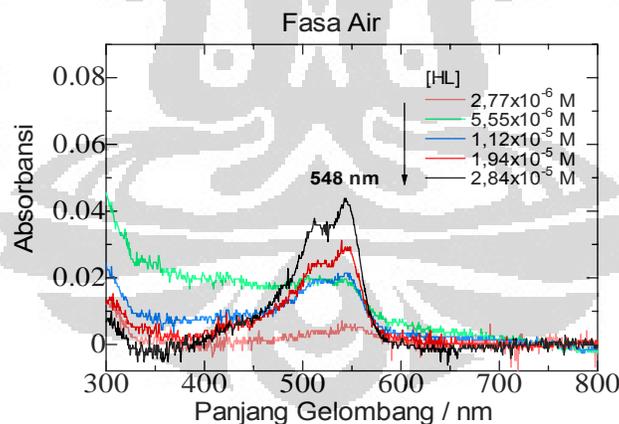
Konsentrasi ligan yang bereaksi menentukan konsentrasi kompleks yang terbentuk. Berdasarkan penentuan molar rasio dengan pelarut etanol 50% (sub bab 4.2) didapat molar rasio $[\text{HL}] / [\text{Ni(II)}]$ yaitu 2 : 1, maka konsentrasi kompleks yang terbentuk adalah setengah dari konsentrasi ligan yang digunakan. Dengan menggunakan nilai b sesuai dengan lebar kuvet (1 cm), maka plot antara nilai absorbansi kompleks ($\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$) dengan konsentrasi kompleks Ni(II)L_2 (Gambar 4.27) memberikan nilai absorptivitas molar (ϵ) monomer kompleks sebesar $2,96 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Data perbandingan absorbansi kompleks ($\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$) dengan konsentrasi kompleks Ni(II)L_2 dapat dilihat pada Lampiran 3.13.



Gambar 4.27 Plot antara absorbansi kompleks Ni(II)L_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$ terhadap variasi $[\text{Ni(II)L}_2]$; $[\text{Ni(II)}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Ni(II)L}_2] = 1,22 \times 10^{-6} - 4,69 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$; pH 5,23

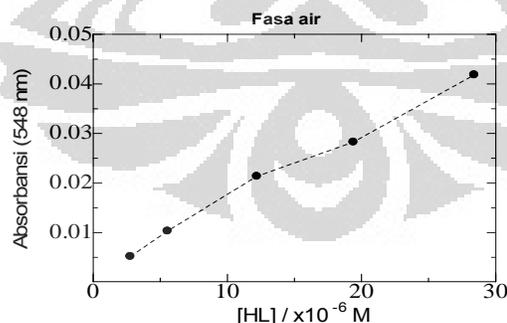
4.3.4.3 Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP Terhadap Pembentukan Kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP pada pH Tetap

Dari hasil pengamatan variasi konsentrasi ligan 5-Br-PADAP dapat dilihat bahwa dengan semakin meningkatnya konsentrasi ligan 5-Br-PADAP yang digunakan maka konsentrasi kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP yang terbentuk dalam fasa air juga meningkat. Hal ini dapat diamati pada gambar 4.28. Dengan semakin meningkatnya konsentrasi ligan 5-Br-PADAP yang digunakan maka akan semakin banyak pula spesi ligan 5-Br-PADAP yang dapat terdistribusi pada antarmuka dan dalam fasa air, untuk kemudian bereaksi dengan ion logam Zn(II) sehingga kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP yang terbentuk dalam fasa air akan semakin meningkat.



Gambar 4.28 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Zn(II)–5-Br-PADAP dalam variasi [HL] dalam fasa air; [Zn(II)] = $1,0 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $2,77 \times 10^{-6}$ – $2,85 \times 10^{-5}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

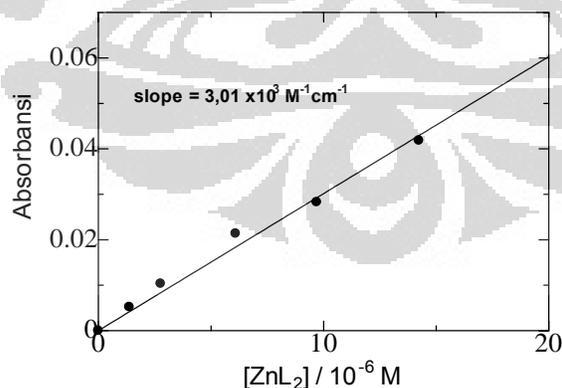
Berbeda dengan pengaruh variasi konsentrasi ligan dari kompleks sebelumnya (Co(II)L₂ dan Ni(II)L₂), pengaruh variasi konsentrasi ligan pada pembentukan kompleks Zn(II)- 5-Br-PADAP ini tidak ditemukan adanya fenomena agregasi dari monomer-monomer kompleks yang terbentuk. Hal tersebut dikarenakan kompleks Zn(II)- 5-Br-PADAP memiliki tingkat kestabilan yang kecil³³, sehingga kemungkinan terbentuknya agregat juga kecil. Hal tersebut dapat dibuktikan dari plot antara konsentrasi ligan yang ditambahkan dengan absorbansi kompleks yang terbentuk pada fasa air pada $\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$ (Gambar 4.29). Dimana terjadi peningkatan absorbansi kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP yang cukup linier seiring meningkatnya konsentrasi ligan yang ditambahkan. Konsentrasi kompleks yang larut dalam fasa air sesuai dengan variasi konsentrasi ligan yang digunakan tersebut diamati berdasarkan nilai absorbansi kompleks pada $\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$ dan dapat dilihat pada Lampiran 3.14.



Gambar 4.29 Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP dalam fasa air, pada $\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$ terhadap variasi [HL], [HL] = $2,77 \times 10^{-6}$ – $2,85 \times 10^{-5}$ M.

Dari slope yang diperoleh berdasarkan plot antara konsentrasi monomer kompleks Zn(II)L_2 terhadap absorbansi pada $\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$, dapat ditentukan nilai absorptivitas molar kompleks (ϵ) dengan menggunakan Hukum Lambert Beer (Persamaan 2.2).

Konsentrasi ligan yang bereaksi menentukan konsentrasi kompleks yang terbentuk. Berdasarkan penentuan molar rasio dengan pelarut etanol 50% (sub bab 4.2) didapat molar rasio $[\text{HL}] / [\text{Zn(II)}]$ yaitu 2 : 1, maka konsentrasi kompleks yang terbentuk adalah setengah dari konsentrasi ligan yang digunakan. Dengan menggunakan nilai b sesuai dengan lebar kuvet (1 cm), maka plot antara nilai absorbansi kompleks ($\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$) dengan konsentrasi kompleks Zn(II)L_2 (Gambar 4.30) memberikan nilai absorptivitas molar (ϵ) monomer kompleks sebesar $3,01 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Data perbandingan absorbansi kompleks ($\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$) dengan konsentrasi kompleks Zn(II)L_2 dapat dilihat pada Lampiran 3.15.



Gambar 4.30 Plot antara absorbansi kompleks Zn(II)L_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$ terhadap variasi $[\text{Zn(II)L}_2]$; $[\text{Zn(II)}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Zn(II)L}_2] = 1,38 \times 10^{-6} - 1,42 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$; pH 5,23

4.4 Metode *centrifugal liquid membrane* (CLM)

Metode CLM merupakan metode pengukuran spesies pada antarmuka cair-cair secara langsung. Metode ini dapat menghasilkan luas antarmuka yang besar. Sejumlah kecil volume fasa air dan fasa organik dimasukkan dalam sel gelas berbentuk tabung silinder (diameter dalam = 18 mm dan tinggi = 33 mm), yang diputar dengan kecepatan 10.000 rpm dengan menggunakan alat rotator (NSK Nakanishi Electer Emax). Kondisi tersebut menyebabkan terbentuknya membran cair dua fasa yang sangat tipis dan stabil pada dinding sel gelas akibat gaya sentrifugal (Gambar 4.31).

Luas daerah antarmuka (S_i) dari membran tipis dua fasa yang dihasilkan merupakan luas permukaan dari sel gelas silinder, yaitu 18,65 cm². Maka dengan menggunakan fasa air sebanyak 550 μ L dan fasa heksana sebanyak 550 μ L. Untuk menghitung ketebalan efektif dari masing-masing fasa, maka digunakan perhitungan sebagai berikut, membran tipis yang terbentuk adalah daerah 3 dimensi berbentuk balok tipis dengan ukuran $p \times l \times t$, sehingga volume fasa organik maupun fasa air akan memenuhi persamaan

$$V = p \times l \times t \dots\dots\dots 4.2$$

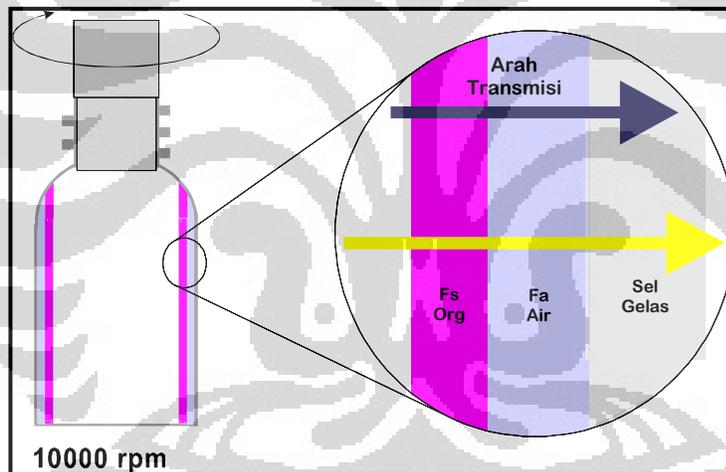
Dimana : V = volume fasa organik atau fasa air yang ditambahkan (cm³)

p = keliling dari *glass cell* yang digunakan (cm)

l = tinggi dari *glass cell* yang digunakan (cm)

t = tebal efektif membran tipis yang terbentuk (cm)

Dengan menginjeksikan 550 μL fasa organik atau fasa air, maka volume yang terbentuk adalah $0,55 \text{ cm}^3$. Diameter dalam (id) gelas yang digunakan adalah 1,8 cm dan tinggi gelas yang digunakan adalah 3,3 cm. Maka tebal efektif yang terbentuk adalah $295 \mu\text{m}$. Tebal efektif ini sama untuk fasa air maupun fasa organik karena jumlah yang diinjeksikan sama, sehingga ketebalan total membran sebesar $590 \mu\text{m}$. Sistem membran tipis dua fasa tersebut memiliki luas spesifik daerah antarmuka yang sama yaitu sebesar $33,90 \text{ cm}^{-1}$ (S_i/V_o) maupun (S_i/V_a).



Gambar 4.31 Sistem membran tipis dua fasa pada sel gelas silinder yang dihasilkan dengan metode CLM

Pembentukan sistem membran tipis dua fasa ini dimaksudkan untuk mengukur secara langsung spesies teradsorpsi pada antarmuka dengan cara spektroskopi, dimana dalam penelitian ini digunakan Spektrofotometer UV-

Vis. Pada pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis ini, sinar yang dilewatkan pada sel gelas akan melewati sistem membran sebanyak dua kali. Hasil spektrum yang diperoleh merupakan total dari kedua fasa *bulk* (fasa air dan organik) dan antarmuka. Hasil koreksi terhadap spesi dalam fasa *bulk* akan dapat menentukan konsentrasi spesi pada antarmuka.

Logam M(II) yang relatif larut dalam fasa air dan ligan 5-Br-PADAP yang relatif larut dalam fasa heksana akan bereaksi pada antarmuka untuk membentuk kompleks M(II) – 5-Br-PADAP.

4.4.1 Penentuan Panjang Gelombang maksimum (λ_{maks}) Kompleks

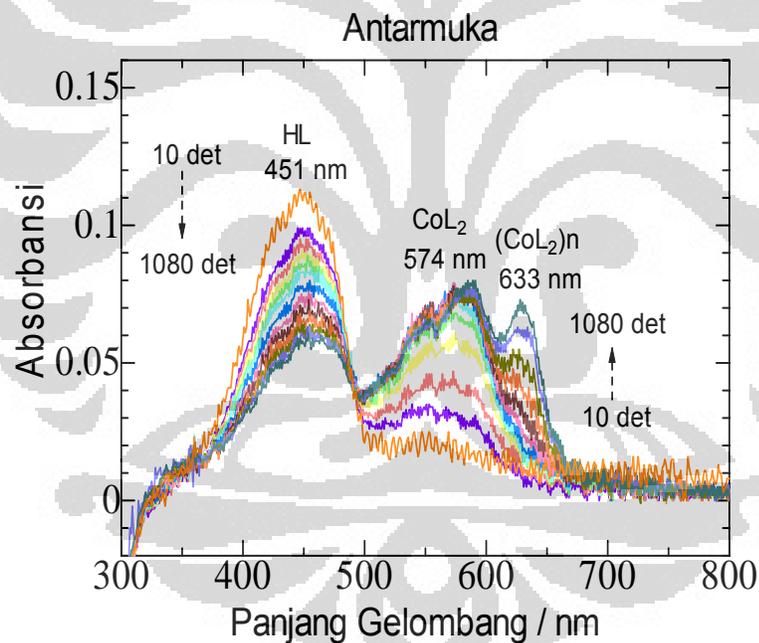
Dengan menggunakan metode CLM dapat mengamati pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP secara langsung dengan menggunakan interval waktu tertentu, sehingga jenis dan jumlah spesi kompleks yang terbentuk dapat diamati secara kontinyu. Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) yang diperoleh adalah λ_{maks} kompleks pada antarmuka.

4.4.1.1 Penentuan Panjang Gelombang maksimum (λ_{maks}) Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks CoL_2 pada antarmuka heksana-air dengan metode CLM, dimulai ketika ke dalam sel gelas rotasi silinder yang mengandung larutan blanko. Blanko yang digunakan adalah fasa air yang

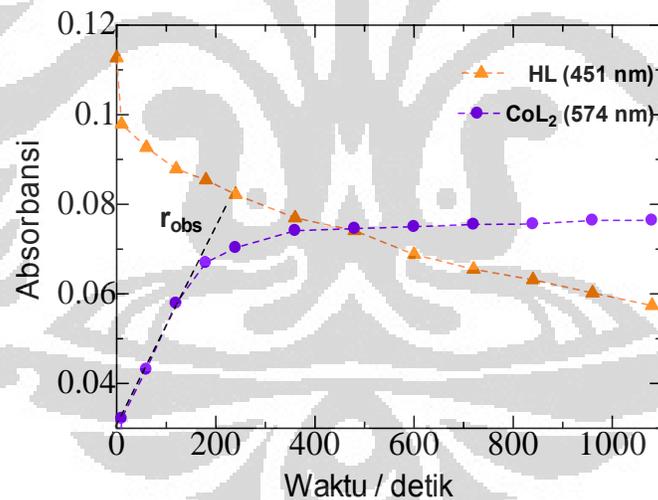
mengandung NaCl 0,1 M dan heksana tanpa ligan. kemudian diinjeksikan ligan 5-Br-PADAP dan ion logam Co(II). Absorbansi dari kompleks yang terbentuk diamati tiap selang waktu tertentu.

Pada Gambar 4.32 terlihat munculnya peak baru pada $\lambda_{maks} = 574 \text{ nm}$, λ_{maks} yang diperoleh melalui metode CLM ini berbeda dengan yang diperoleh melalui metode *batch* ($\lambda_{maks} = 586 \text{ nm}$), sehingga dapat disimpulkan bahwa kompleks yang terbentuk melalui metode CLM ini berada pada antarmuka heksana-air.



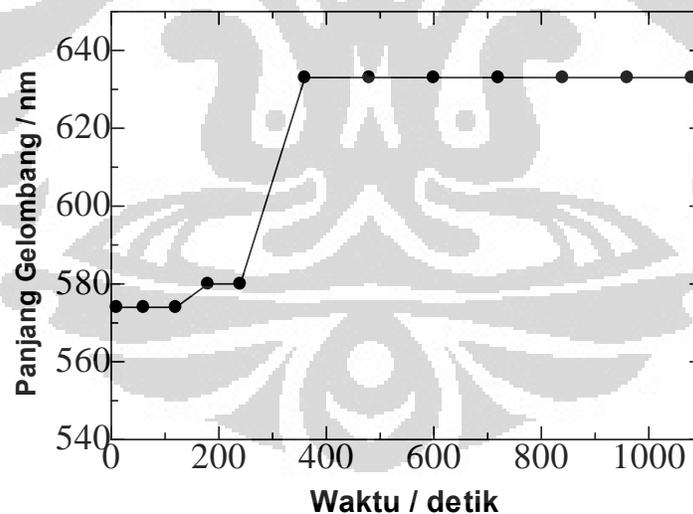
Gambar 4.32 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu [Co(II)] = $5,45 \times 10^{-4} \text{ M}$, [HL] = $6,27 \times 10^{-5} \text{ M}$, [NaCl] = 0,1 M, pH 5,23

Dari Gambar 4.32, terlihat bahwa, pada detik ke-10 (pengukuran tercepat yang dapat dilakukan) sudah mulai terbentuk puncak dari kompleks, dan seiring dengan bertambahnya waktu terlihat terjadi peningkatan absorbansi dari kompleks, yang diikuti dengan penurunan absorbansi dari ligan 5-Br-PADAP ($\lambda_{\text{maks}} = 451 \text{ nm}$). Setelah detik ke-360 absorbansi dari kompleks yang terbentuk sudah mulai konstan. Plot antara peningkatan absorbansi dari kompleks CoL_2 (574 nm) seiring dengan penurunan absorbansi dari ligan HL (451 nm) terhadap kenaikan waktu (detik) dapat dilihat pada Gambar 4.33. Data perubahan absorbansi dari HL dan kompleks CoL_2 terhadap waktu dapat dilihat pada Lampiran 3.16.



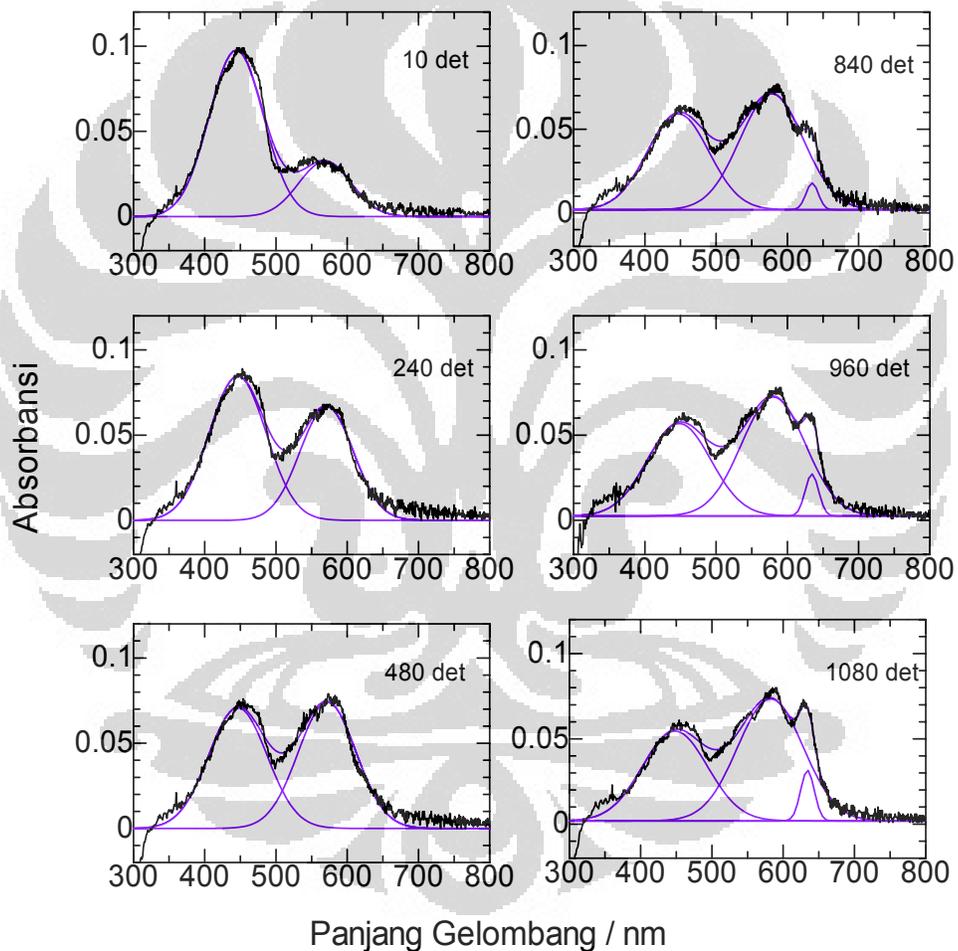
Gambar 4.33 Perubahan absorbansi ligan 5-Br-PADAP dan monomer kompleks kation CoL_2 terhadap kenaikan waktu pada antarmuka heksana-air, $[\text{Co(II)}] = 4,54 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{HL}] = 6,27 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 5,23$

Seiring berjalannya waktu juga diamati adanya pergeseran (λ_{maks}) dari panjang gelombang λ_{maks} 574 nm menjadi λ_{maks} 633 nm, hal itu dikonfirmasi bahwa semakin lamanya waktu yang digunakan maka monomer kompleks yang terbentuk juga semakin banyak, sehingga kemungkinan terbentuk agregat kompleks juga besar. Hal tersebut terjadi karena pada penelitian kali ini konsentrasi pereaksi yang digunakan cukup besar. Pergeseran λ_{maks} ini terjadi karena adanya pertumbuhan monomer menjadi dimer, trimer, dan seterusnya, hingga dihasilkan agregat. Pembentukan agregat ini ditandai dengan terdapatnya λ_{maks} yang stabil, seperti yang terlihat pada Gambar 4.34. Data pergeseran λ_{maks} seiring dengan bertambahnya waktu dapat dilihat dalam Lampiran 3.17.



Gambar 4.34 Grafik perubahan λ_{maks} kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP terhadap waktu

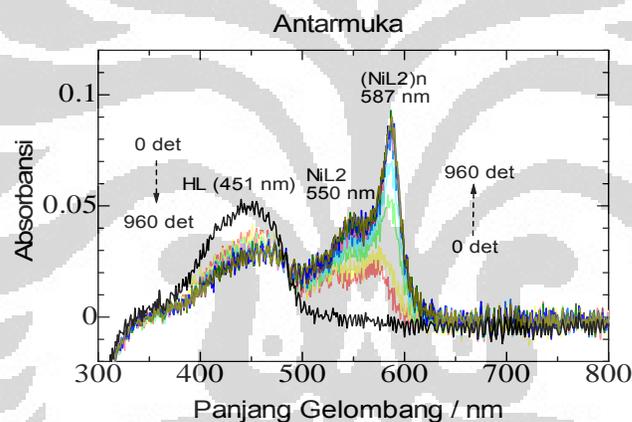
Dari hasil dekonvolusi dengan metode gaussian (*gaussian fitting*), diperoleh pita serapan dengan λ_{maks} agregat pada 633 nm, seperti yang terlihat pada Gambar 4.35. Spektrum absorpsi UV-Vis ligan 5-Br-PADAP menunjukkan λ_{maks} pada 451 nm. Puncak absorpsi tersebut merupakan total dari spesi di fasa air dan antarmuka.



Gambar 4.35 Hasil dekonvolusi spektra absorpsi monomer dan agregat kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP menggunakan metode Gaussian. [Co(II)] = $4,54 \times 10^{-4}$ M, [HL] = $6,27 \times 10^{-5}$ M, [NaCl] = 0,1 M, pH = 5,23

4.4.1.2 Penentuan Panjang Gelombang maksimum (λ_{maks}) Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks NiL_2 pada antarmuka heksana-air dengan metode CLM, dimulai ketika ke dalam sel gelas rotasi silinder yang mengandung larutan blanko. Blanko yang digunakan adalah fasa air yang mengandung NaCl 0,1 M dan heksana tanpa ligan. Kemudian diinjeksikan ligan 5-Br-PADAP dan ion logam Ni(II). Absorbansi dari kompleks yang terbentuk diamati tiap selang waktu tertentu.

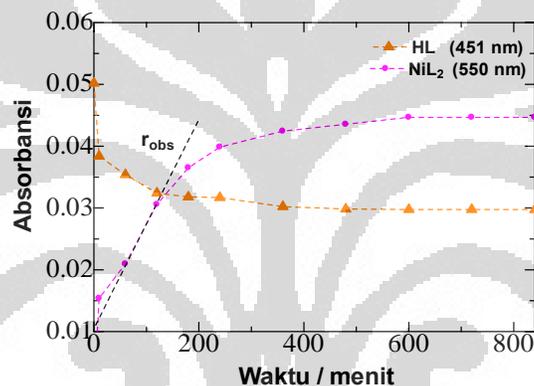


Gambar 4.36 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu
[Ni(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ M, [HL] = $1,12 \times 10^{-4}$ M, [NaCl] = 0,1 M, pH 5,23

Pada Gambar 4.36 terlihat munculnya peak baru pada $\lambda_{maks} = 550$ nm. Ternyata λ_{maks} yang diperoleh melalui metode CLM ini berbeda dengan yang diperoleh melalui metode *batch* ($\lambda_{maks} = 508$ nm), sehingga dapat disimpulkan

bahwa kompleks yang terbentuk melalui metode CLM ini berada pada antarmuka heksana-air.

Dari Gambar 4.36 juga terlihat bahwa, pada detik ke-10 sudah mulai terbentuk puncak dari kompleks, dan seiring dengan bertambahnya waktu terlihat terjadi peningkatan absorbansi dari kompleks, yang diikuti dengan penurunan absorbansi dari ligan 5-Br-PADAP ($\lambda_{maks} = 451 \text{ nm}$), tetapi setelah detik ke-480 absorbansi dari kompleks yang terbentuk sudah mulai konstan.



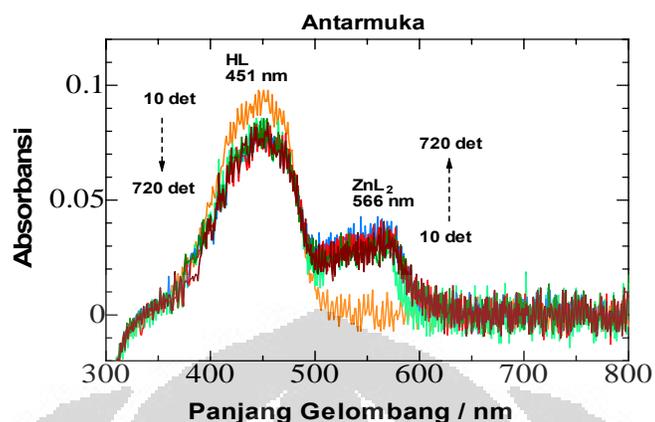
Gambar 4.37 Perubahan absorbansi ligan 5-Br-PADAP dan monomer kompleks NiL₂ terhadap kenaikan waktu pada antarmuka heksana-air, $[\text{Ni(II)}] = 4,54 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{HL}] = 6,27 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 5,23$

Plot antara peningkatan absorbansi dari kompleks NiL₂ (550 nm) seiring dengan penurunan absorbansi dari ligan HL (451 nm) terhadap kenaikan waktu (detik) dapat dilihat pada Gambar 4.37. Data perubahan absorbansi dari HL dan kompleks NiL₂ terhadap waktu dapat dilihat pada Lampiran 3.18.

4.4.1.3 Penentuan Panjang Gelombang maksimum (λ_{maks}) Kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks ZnL_2 pada antarmuka heksana-air dengan metode CLM, dimulai ketika ke dalam sel gelas rotasi silinder yang mengandung larutan blanko. Blanko yang digunakan adalah fasa air yang mengandung NaCl 0,1 M dan heksana tanpa ligan. Kemudian diinjeksikan ligan 5-Br-PADAP dan ion logam Zn(II). Absorbansi dari kompleks yang terbentuk diamati tiap selang waktu tertentu. Pada penelitian ini, pengukuran tercepat yang dapat dilakukan adalah 10 detik dengan waktu integrasi 60 detik, artinya setiap spektrum diperoleh tiap selang waktu 60 detik.

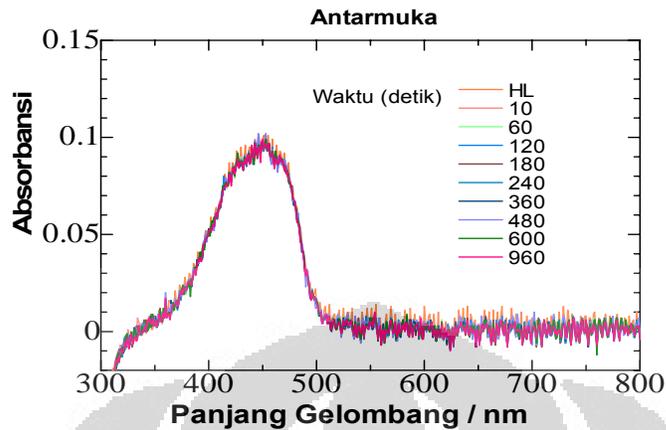
Dari gambar 4.38 dapat diamati perubahan absorbansi tiap waktu. Pada saat $t = 0$ detik terlihat serapan pada $\lambda_{\text{maks}} = 451 \text{ nm}$ yang merupakan serapan dari ligan yang belum bereaksi dengan ion logam Zn(II). Ketika pembentukan kompleks Zn(II)L_2 dimulai, pada detik ke-10 terdapat serapan pada $\lambda_{\text{maks}} = 566 \text{ nm}$ yang merupakan serapan dari kompleks Zn(II)L_2 yang terbentuk. Seiring berjalannya waktu, ternyata tidak terdapat peningkatan absorbansi yang signifikan pada λ_{maks} ini sehingga dapat dikatakan bahwa reaksi telah setimbang. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa reaksi berlangsung sangat cepat dan peningkatan absorbansi tidak dapat diamati dengan menggunakan waktu integrasi 60 detik tersebut. Artinya diperlukan waktu integrasi yang lebih cepat untuk mengamati kinetika reaksi yang sangat cepat.



Gambar 4.38 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu pada pH optimum; $[Zn(II)] = 5,45 \times 10^{-4}$ M, $[HL] = 5,51 \times 10^{-5}$ M, $[NaCl] = 0,1$ M, pH 5,23

Untuk menurunkan laju reaksi yang terlalu cepat maka pembentukan kompleks Zn(II)L₂ dilakukan pada pH rendah, sehingga diharapkan pada pH rendah laju reaksi akan lebih lambat dan kinetika reaksi pembentukan kompleks dapat diamati (Gambar 4.39). Dari gambar tersebut dapat diamati pada pH yang rendah ternyata kompleks Zn(II)L₂ tidak terbentuk. Hal tersebut terjadi karena pada pH yang terlalu rendah terjadi protonasi sangat besar sehingga kompleks Zn(II)L₂ sulit terbentuk.

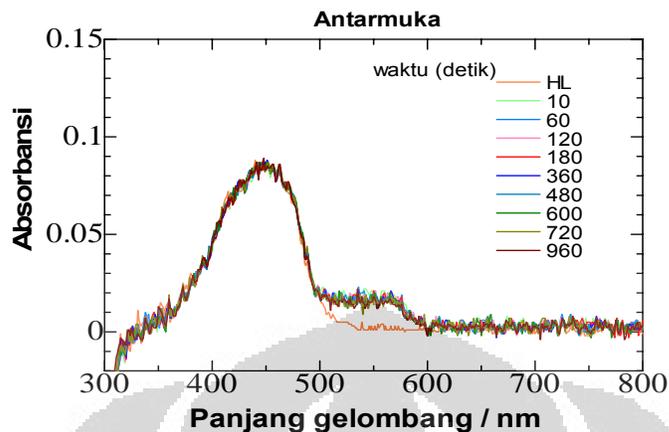
Peneliti juga berusaha untuk melakukan reaksi dengan cara mengurangi konsentrasi pereaksi yang terlibat, sehingga diharapkan dengan mengurangi konsentrasi pereaksi, lajunya akan lebih lambat karena laju reaksi sebanding dengan konsentrasi pereaksi.



Gambar 4.39 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu pada pH rendah [Zn(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ M, [HL] = $5,51 \times 10^{-5}$ M, [NaCl] = 0,1 M, pH 3,05

Hasilnya dapat dilihat pada gambar 4.40. Dari gambat tersebut dapat diamati bahwa pada konsentrasi pereaksi yang lebih rendah, ternyata absorbansi kompleks yang terbentuk lebih rendah dibandingkan absorbansi kompleks pada konsentrasi tinggi (Gambar 4.38). Tetapi, tidak diperoleh perubahan absorbansi tiap waktu, karena setelah detik ke-10 hingga detik ke-960 absorbansinya relatif konstan, artinya keadaan telah setimbang.

Dengan demikian untuk memperoleh kinetika reaksi pembentukan kompleks Zn(II)L₂ adalah dengan cara menggunakan waktu integrasi yang sangat cepat (dalam beberapa detik) tetapi hal tersebut tidak dapat dilakukan pada penelitian kali ini. Sehingga selanjutnya peneliti hanya membahas kinetika reaksi pembentukan kompleks Co(II)L₂ dan Ni(II)L₂



Gambar 4.40 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM terhadap bertambahnya waktu pada konsentrasi pereaksi rendah; $[Zn(II)] = 5,45 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[HL] = 3,27 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$, pH 5,22

4.4.2 Penentuan Absorptivitas Molar (ϵ) Kompleks M(II)- 5-Br-PADAP

Penentuan nilai absorptivitas molar (ϵ) kompleks ini didasarkan atas pembentukan kompleks pada awal reaksi (10 detik), sehingga diharapkan kompleks yang dihasilkan hanya berupa monomer kompleks, belum terjadi pembentukan agregat kompleks.

Sebelum pembentukan kompleks, pengukuran spektrum absorpsi dari ligan 5-Br-PADAP dengan Spektrofotometer UV-Vis, menghasilkan $\lambda_{maks} = 451 \text{ nm}$. Setelah ditambahkan logam, terjadi pembentukan kompleks, dalam hal ini sebagian konsentrasi ligan digunakan untuk membentuk kompleks. Hal ini terlihat pada spektrum absorbansi, dimana terdapat penurunan absorbansi dari puncak serapan ligan ($\lambda_{maks} = 451 \text{ nm}$). Berkurangnya

absorbansi sebanding dengan banyaknya ligan yang bereaksi, sehingga dapat diketahui jumlah kompleks $M(II)L_2$ yang terbentuk. Berdasarkan reaksi pembentukan kompleks yang terjadi:



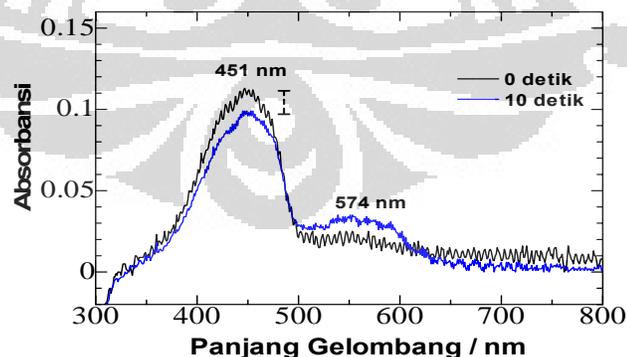
Dari persamaan reaksi di atas dapat disimpulkan bahwa konsentrasi kompleks yang terbentuk adalah setengah dari konsentrasi ligan yang bereaksi. Maka dengan mengetahui konsentrasi awal ligan yang digunakan dan mengetahui konsentrasi ligan pada saat terbentuknya kompleks pertama kali (10 detik) maka dapat diketahui konsentrasi kompleks yang terbentuk.

Penentuan nilai absorptivitas molar (ϵ) ini didasarkan atas Hukum Lambert Beer yang dinyatakan dalam persamaan 4.2. Nilai b yang digunakan dalam pembentukan kompleks dengan metode CLM ini merupakan $2l$. Nilai l tersebut bergantung pada kelarutan relatif masing-masing spesi kompleks pada fasa *bulk*, tetapi karena ketebalan efektif kedua fasa adalah sama, maka nilai l yang digunakan adalah sama yaitu $295 \mu\text{m}$. Dari nilai absorbansi pada masing-masing λ_{maks} dan konsentrasi kompleks yang diperoleh dari perhitungan, maka diperoleh nilai absorptivitas molar monomer kompleks (ϵ_{Kmp}).

4.4.2.1 Penentuan Absorptivitas Molar (ϵ) Kompleks Co(II)- 5-Br-PADAP

Penentuan absorptivitas molar (ϵ) Kompleks Co(II)- 5-Br-PADAP dilakukan dengan konsentrasi ligan yang cukup rendah, yaitu $6,43 \times 10^{-5}$ M. Absorbansi ligan setelah bereaksi yang digunakan pada saat kompleks mulai terbentuk, dimana dapat dilakukan pengukuran tercepat (10 detik). Pembentukan kompleks pada waktu awal dan 10 detik menghasilkan spektra absorpsi UV-Vis seperti terlihat pada Gambar 4.41. Grafik antara absorbansi dan panjang gelombang ini menunjukkan bahwa pada awal reaksi hanya monomer kompleks yang terbentuk, dengan λ_{maks} pada 574 nm

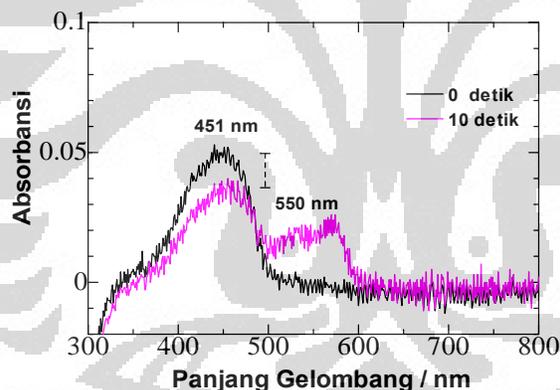
Berdasarkan spektra absorpsi tersebut, dapat diperoleh konsentrasi ligan yang bereaksi, sehingga didapat konsentrasi kompleks yang terbentuk sebesar $4,59 \times 10^{-6}$ M. Juga diperoleh nilai absorbansi pada $\lambda_{maks} = 574$ nm, yaitu $3,07 \times 10^{-2}$. Maka dapat ditentukan nilai absorptivitas molar kompleks (ϵ_{Kmp}) Co(II)L₂, yaitu sebesar $1,133 \times 10^5$ M⁻¹ cm⁻¹.



Gambar 4.41 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks CoL₂ dengan metode CLM; pada t = 0 dan 10 detik; [Co(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ M; [HL] = $6,43 \times 10^{-5}$ M; [C₆H₈O₆] = $4,00 \times 10^{-4}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

4.4.2.2 Penentuan Absorptivitas Molar (ϵ) Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP

Penentuan absorptivitas molar (ϵ) Kompleks Ni(II)- 5-Br-PADAP dilakukan dengan konsentrasi ligan yang cukup rendah, yaitu $3,22 \times 10^{-5}$ M. Absorbansi ligan yang digunakan adalah pada saat kompleks mulai terbentuk, dimana dapat dilakukan pengukuran tercepat (10 detik). Pembentukan kompleks pada waktu awal dan 10 detik menghasilkan spektra absorpsi UV-Vis seperti terlihat pada Gambar 4.42. Grafik antara absorbansi dan panjang gelombang ini menunjukkan bahwa pada awal reaksi hanya monomer kompleks yang terbentuk, dengan λ_{maks} pada 550 nm



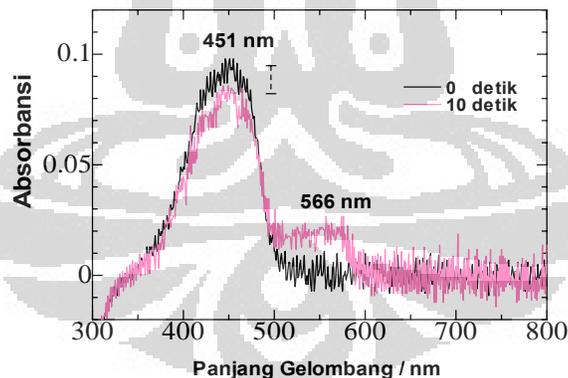
Gambar 4.42 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks NiL₂ dengan metode CLM; pada t = 0 dan 10 detik; [Ni(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ M; [HL] = $3,22 \times 10^{-5}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

Berdasarkan spektra absorpsi tersebut, dapat diperoleh konsentrasi ligan yang bereaksi, sehingga didapat konsentrasi kompleks yang terbentuk sebesar $5,74 \times 10^{-6}$ M. Dan diperoleh nilai absorbansi pada $\lambda_{maks} = 550$ nm,

yaitu $2,2 \times 10^{-2}$. Maka dapat ditentukan nilai absorptivitas molar kompleks (ϵ_{Kmp}) Ni(II)L₂, yaitu sebesar $6,49 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

4.4.2.3 Penentuan Absorptivitas Molar (ϵ) Kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP

Penentuan absorptivitas molar (ϵ) Kompleks Zn(II)- 5-Br-PADAP dilakukan dengan konsentrasi ligan yang cukup rendah, yaitu $5,44 \times 10^{-5} \text{ M}$. Absorbansi ligan yang digunakan adalah pada saat kompleks mulai terbentuk, dimana dapat dilakukan pengukuran tercepat (10 detik). Pembentukan kompleks pada waktu awal dan 10 detik menghasilkan spektra absorpsi UV-Vis seperti terlihat pada Gambar 4.43. Grafik antara absorbansi dan panjang gelombang ini menunjukkan bahwa pada awal reaksi hanya monomer kompleks yang terbentuk, dengan λ_{maks} pada 566 nm



Gambar 4.43 Spektra absorpsi UV-Vis pembentukan monomer kompleks ZnL₂ dengan metode CLM; pada t = 0 dan 10 detik; [Zn(II)] = $5,45 \times 10^{-4} \text{ M}$; [HL] = $5,44 \times 10^{-5} \text{ M}$; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

Berdasarkan spektra absorpsi tersebut, dapat diperoleh konsentrasi ligan yang bereaksi, sehingga didapat konsentrasi kompleks yang terbentuk sebesar $3,30 \times 10^{-6}$ M. Dan diperoleh nilai absorbansi pada $\lambda_{\text{maks}} = 566$ nm, yaitu $2,13 \times 10^{-2}$. Maka dapat ditentukan nilai absorptivitas molar kompleks (ϵ_{Kmp}) Zn(II)L_2 , yaitu sebesar $1,09 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

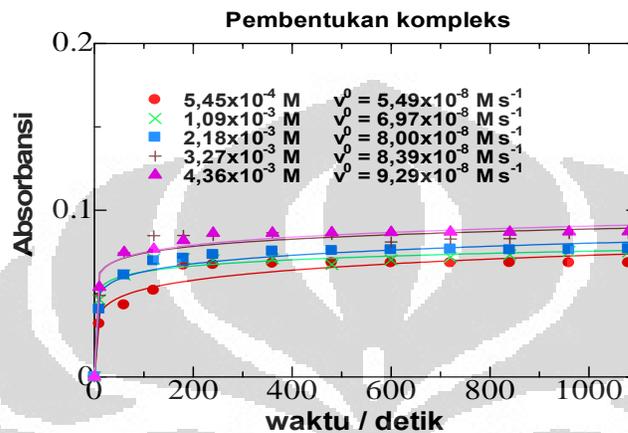
4.4.3 Pengaruh Konsentrasi Ion Logam M(II) pada Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP

Variasi konsentrasi logam dilakukan untuk melihat pengaruh terhadap pembentukan kompleks. Berdasarkan grafik perubahan absorbansi terhadap waktu, dapat dilihat bahwa jumlah kompleks M(II)L_2 yang terbentuk semakin banyak dan laju pembentukan kompleksnya semakin cepat seiring bertambahnya konsentrasi logam yang digunakan.

4.4.3.1 Pengaruh Konsentrasi Ion Logam Co(II) pada Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks Co(II)L_2 dengan konsentrasi logam rendah berlangsung lambat dan jumlah kompleks yang dihasilkan sedikit. Semakin besar konsentrasi logam yang digunakan, maka laju awal pembentukan kompleks semakin besar dan jumlah kompleks yang terbentuk pada saat kesetimbangan juga semakin banyak. Saat kesetimbangan adalah keadaan dimana absorbansi kompleks yang terbentuk tidak bertambah lagi walaupun

waktunya terus bertambah. Grafik hubungan antara absorbansi kompleks Co(II)L₂ pada $\lambda_{\text{maks}} = 574 \text{ nm}$ dengan waktu reaksi pada berbagai konsentrasi logam Co(II) dapat diamati pada Gambar 4.44



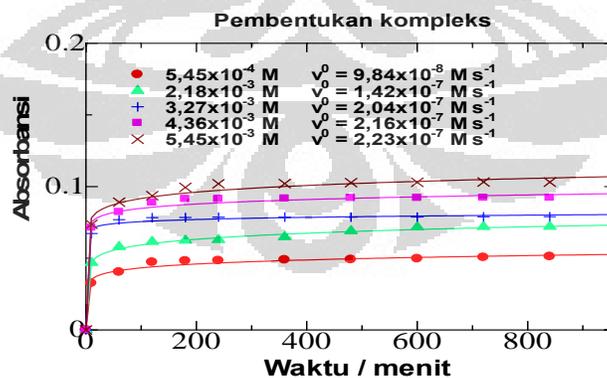
Gambar 4.44 Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Co(II)L₂ pada variasi konsentrasi Co(II); [Co(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ – $6,26 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $6,27 \times 10^{-5}$ M; [C₆H₈O₆] = $4,00 \times 10^{-4}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

4.4.3.2 Pengaruh Konsentrasi Ion Logam Ni(II) pada Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP

Pada percobaan ini diamati adanya pengaruh konsentrasi ion logam Ni(II) dengan metode CLM. Untuk mengetahui adanya pengaruh konsentrasi ion logam Ni(II) terhadap pembentukan kompleks Ni(II) L₂ maka dilakukan variasi terhadap konsentrasi Ni(II) pada daerah konsentrasi $5,45 \times 10^{-4}$ – $5,45 \times 10^{-3}$ M, pada pH 5,23 dengan konsentrasi HL dibuat tetap.

Pembentukan kompleks Ni(II)L₂ dengan konsentrasi logam rendah berlangsung lambat dan jumlah kompleks yang dihasilkan sedikit. Semakin besar konsentrasi logam yang digunakan, maka laju awal pembentukan kompleks semakin besar dan jumlah kompleks yang terbentuk pada saat kesetimbangan juga semakin banyak. Hal ini sesuai dengan rumus persamaan laju reaksi, dimana laju reaksi akan meningkat apabila konsentrasi pereaksi yang terlibat pada reaksi tersebut juga meningkat. Dengan kata lain hubungan antara konsentrasi pereaksi dan laju reaksi adalah berbanding lurus.

Saat kesetimbangan pada keadaan dimana absorbansi kompleks yang terbentuk tidak bertambah lagi walaupun waktunya terus bertambah. Grafik hubungan antara absorbansi kompleks Ni(II) L₂ pada $\lambda_{\text{maks}} = 550 \text{ nm}$ dengan waktu reaksi pada berbagai konsentrasi logam Ni(II) dapat diamati pada Gambar 4.45



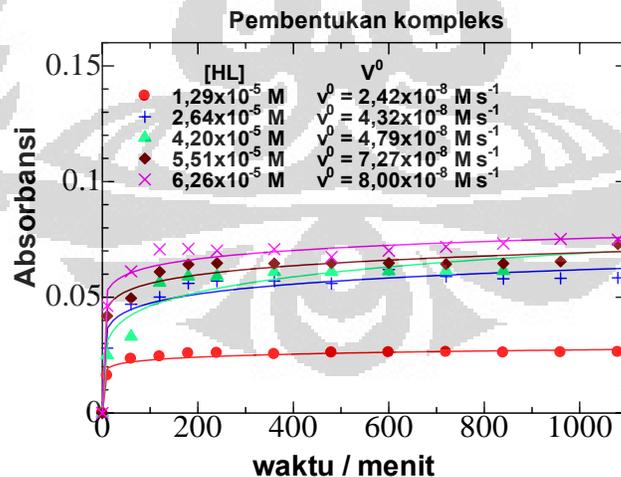
Gambar 4.45 Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Ni(II)L₂ pada variasi konsentrasi Ni(II); [Ni(II)] = 5,45x10⁻⁴ – 5,45x10⁻³ M; [HL] = 7,09x10⁻⁵ M [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

4.4.4 Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP pada Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP

Pengaruh konsentrasi ligan ini dilakukan untuk melihat pengaruh dari penambahan ligan pada laju awal reaksi yang terjadi. Dari grafik perubahan absorbansi terhadap waktu, dapat diamati bahwa semakin besar konsentrasi ligan yang digunakan menyebabkan jumlah kompleks yang terbentuk semakin banyak dan laju pembentukan kompleksnya semakin cepat.

4.4.4.1 Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP pada Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP

Pembentukan kompleks Co(II)L₂ dengan konsentrasi ligan rendah berlangsung lambat dan jumlah kompleks yang dihasilkan sedikit.



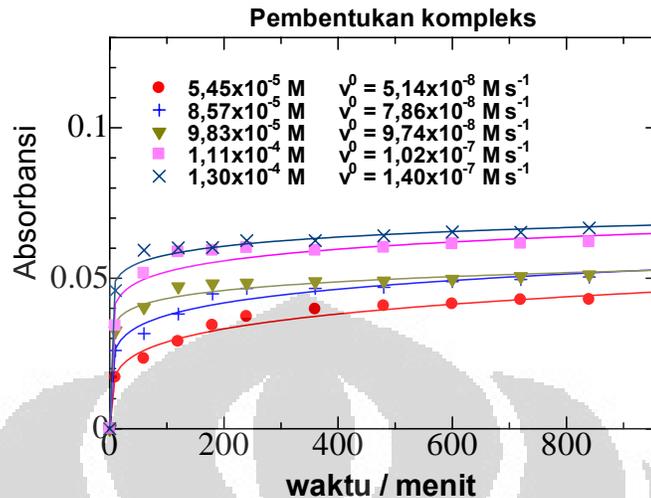
Gambar 4.46 Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Co(II)L₂ pada variasi konsentrasi HL; [Co(II)] = $1,09 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $1,29 \times 10^{-5}$ – $6,26 \times 10^{-5}$ M; [C₆H₈O₆] = $4,00 \times 10^{-4}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

Sedangkan pada konsentrasi ligan yang lebih besar laju pembentukan kompleksnya juga semakin semakin besar dan jumlah kompleks yang terbentuk pada saat kesetimbangan juga semakin banyak (Gambar 4.46). Karena konsentrasi ligan yang digunakan jauh lebih kecil daripada konsentrasi ion logam Co(II) yang digunakan, maka ligan 5-Br-PADAP merupakan pereaksi pembatas dalam reaksi ini.

4.4.4.2 Pengaruh Konsentrasi Ligan 5-Br-PADAP pada Pembentukan Kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP

Sama seperti pada pembentukan kompleks Co(II)L₂, pembentukan kompleks Ni(II) juga dipengaruhi oleh konsentrasi ligan yang ditambahkan. Makin besar konsentrasi ligan yang ditambahkan maka laju reaksi pembentukan kompleksnya juga semakin besar dan jumlah kompleks yang terbentuk pada saat kesetimbangan juga semakin banyak.

Pada penelitian ini, untuk mengetahui pengaruh konsentrasi ligan terhadap laju reaksi pembentukan kompleks Ni(II)L₂ dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi ligan pada daerah $5,45 \times 10^{-5} - 1,30 \times 10^{-5}$ M. Dari Gambar 4.47 dapat diamati bahwa seiring dengan bertambahnya konsentrasi ligan yang digunakan, maka laju reaksi awalnya juga semakin meningkat. Ini sesuai dengan rumus persamaan laju reaksi, dimana hubungan antara konsentrasi pereaksi dan laju reaksi adalah berbanding lurus.



Gambar 4.47 Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Ni(II)L₂ pada variasi konsentrasi HL; [Ni(II)] = $5,45 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $5,45 \times 10^{-5}$ – $1,30 \times 10^{-5}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

4.4.5 Pengaruh pH pada Pembentukan Kompleks M(II) - 5-Br-PADAP

Dalam penelitian ini dapat diketahui selain dipengaruhi oleh konsentrasi pereaksi yang terlibat yaitu ion logam M(II) dan ligan 5-Br-PADAP dapat diketahui bahwa laju reaksi juga dipengaruhi oleh lingkungan tempat terjadinya reaksi. Dalam percobaan ini akan dilihat pengaruh dari pH larutan. pH larutan menyatakan banyaknya konsentrasi ion H⁺ dalam larutan. Pada pH rendah konsentrasi ion H⁺ dalam larutan cukup tinggi sedangkan pada pH tinggi konsentrasi ion H⁺ dalam larutan rendah.

Keberadaan ion H⁺ dalam larutan mempengaruhi laju reaksi karena berhubungan dengan banyak atau sedikitnya protonasi yang terjadi pada

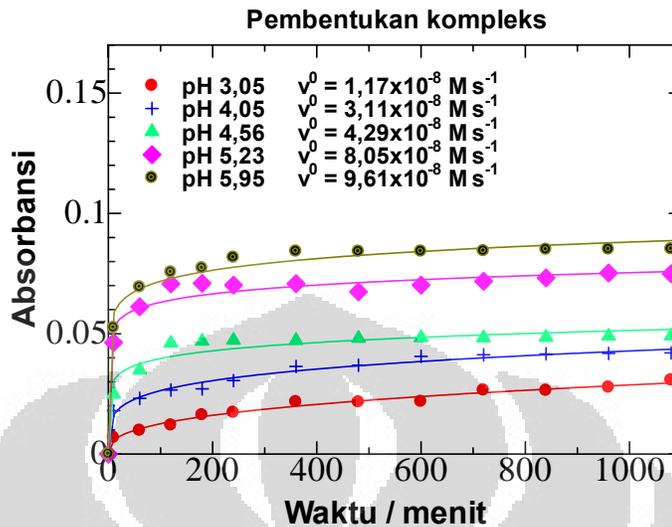
ligan 5-Br-PADAP. Makin banyak protonasi yang terjadi pada ligan, laju reaksi semakin berkurang karena makin sedikitnya ligan yang bereaksi dengan ion logam M(II) dan sebaliknya. Tetapi terdapat suatu batasan untuk pH terbesar yang digunakan, karena pada pH yang terlalu besar maka kemungkinan terbentuknya hidroksida logam $M(OH)_2$ juga besar, terutama apabila harga hasil kali kelarutan (K_{sp}) dari hidroksida logam yang digunakan telah tercapai.

Jadi ada kondisi optimum dimana tidak memungkinkan menggunakan pH yang terlalu tinggi karena batasan nilai K_{sp} tadi. Dengan terbentuknya hidroksida logam $M(OH)_2$ maka konsentrasi ion logam dalam larutan akan berkurang karena hidroksida logam cenderung terendapkan. Atas dasar ini, maka pada penelitian ini pH maksimum yang digunakan adalah 5,95.

4.4.5.1 Pengaruh pH pada Pembentukan Kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP

Pada penelitian ini diamati pengaruh pH terhadap pembentukan kompleks kation $Co(II)L_2$ dengan metode CLM. Variasi pH yang digunakan adalah pada daerah 3,05 – 5,95. Dari hasil pengamatan dapat dilihat bahwa semakin bertambahnya pH, laju reaksi dan jumlah kompleks yang terbentuk juga semakin banyak.

Pada pH rendah, artinya konsentrasi ion H^+ tinggi maka laju reaksinya kecil dan jumlah kompleks yang terbentuk semakin sedikit, hal tersebut sesuai dengan yang telah dijelaskan sebelumnya.

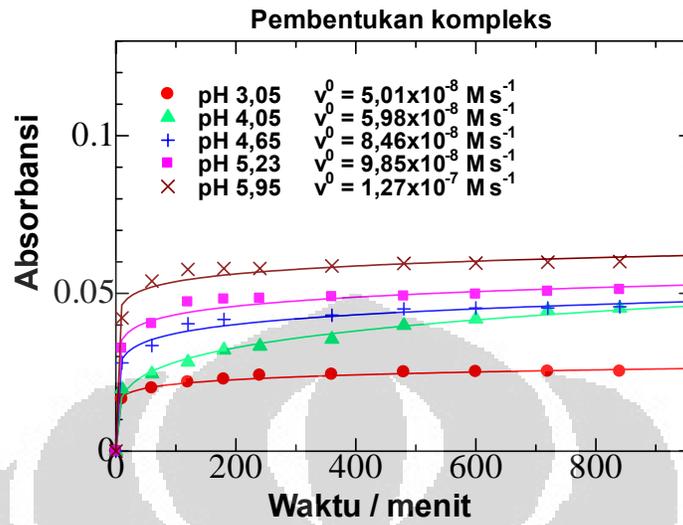


Gambar 4.48 Laju reaksi pembentukan monomer kompleks $Co(II)L_2$ pada variasi pH , $[Co(II)] = 1,09 \times 10^{-3} M$; $[HL] = 5,27 \times 10^{-5} M$; $[C_6H_8O_6] = 4,00 \times 10^{-4} M$; $[NaCl] = 0,10 M$; pH 3,05 – 5,95

4.4.5.2 Pengaruh pH pada Pembentukan Kompleks $Ni(II)$ - 5-Br-PADAP

Sama seperti pada kompleks $Co(II)L_2$, pada penelitian ini juga akan dilihat pengaruh pH pada pembentukan kompleks $Ni(II)L_2$, dimana pH yang digunakan bervariasi pada daerah 3,05 – 5,95. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.49

Dari gambar 4.49 dapat dilihat bahwa seiring meningkatnya pH maka laju reaksi pembentukan kompleks juga meningkat. Sedangkan pada pH yang rendah kompleks yang terbentuk sangat sedikit dan laju reaksi kecil.



Gambar 4.49 Laju reaksi pembentukan monomer kompleks Ni(II)L₂ dengan variasi pH pada daerah 3,05 – 5,95; [Ni(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ M; [HL] = $3,54 \times 10^{-5}$ M; [NaCl] = 0,10 M

4.4.6 Kinetika Reaksi Pembentukan Kompleks pada Antarmuka

Dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis yang dihubungkan dengan metode *Centrifugal Liquid Membrane* (CLM) dapat dilakukan pengukuran spesies antarmuka secara langsung pada interval waktu tertentu. Sehingga dapat digunakan untuk penentuan kinetika reaksi yang terjadi pada antarmuka.

Pada penelitian ini waktu pengukuran tercepat yang dapat dilakukan adalah 10 detik dengan waktu integrasi 60 detik, artinya satu spektrum dengan spektrum lainnya dapat diperoleh tiap selang waktu 60 detik. Waktu integrasi sebesar ini sebenarnya kurang mumpuni untuk mengukur kinetika

reaksi terutama untuk reaksi yang berlangsung sangat cepat. Tetapi untuk penelitian ini masih bisa diperoleh kinetika reaksi pembentukan kompleks Co(II)L_2 dan Ni(II)L_2 sedangkan kinetika pembentukan kompleks Zn(II)L_2 tidak bisa diperoleh karena terlalu cepatnya reaksi pembentukan kompleks Zn(II)L_2 .

Kinetika reaksi pembentukan kompleks pada antarmuka ini dapat diperoleh dari tiga variasi perlakuan, yaitu variasi konsentrasi ion logam, variasi konsentrasi ligan, dan variasi pH. Dari hasil kinetika yang diperoleh, maka dapat diusulkan mekanisme reaksi pembentukan kompleks yang terjadi pada antarmuka cair-cair.

Persamaan laju reaksi diperoleh dari hasil penurunan persamaan polinomial pangkat dua dari regresi *least square* antara perubahan absorbansi terhadap waktu pada awal reaksi pembentukan kompleks pada antarmuka. Hasil turunan pertama polinomial pangkat 2 ini adalah persamaan laju reaksi pembentukan kompleks M(II)L_2 . Pada saat awal reaksi dimana $t = 0$ detik, maka laju awal reaksi dapat ditentukan berdasarkan nilai b yang diperoleh.

$$r = at^2 + bt + c \dots\dots\dots(4.3)$$

$$\frac{dr}{dt} = 2at + b \rightarrow \text{pada } t = 0 \text{ detik} \rightarrow \frac{dr}{dt} = r^0_{\text{obs}} = b$$

4.4.6.1 Pengaruh konsentrasi ion Logam M(II) terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks

Pada penelitian kali ini akan dilihat pengaruh konsentrasi ion logam M(II) terhadap laju reaksi pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP. Dimana dilakukan variasi konsentrasi ion logam M(II) sedangkan konsentrasi ligan 5-Br-PADAP dibuat tetap pada pH optimum yaitu pada 5,23. Adanya pengaruh konsentrasi ion logam tersebut dapat diamati dari banyaknya kompleks yang terbentuk pada interval waktu tertentu.

Dari plot antara absorbansi terhadap waktu pada awal reaksi dapat diperoleh laju awal reaksi (r^0_{obs}) dari masing-masing variasi konsentrasi M(II).

Pada awal reaksi pembentukan kompleks, terbentuk spesi ML^+ , persamaan reaksi yang terjadi pada antarmuka adalah sebagai berikut:



Laju awal reaksi pembentukan kompleks ML^+ :

$$v^0_{kmp} = k_{kmp} ([M^{2+}] [HL]_i S_i/V_o)$$

atau $r^0_{\text{obs, kmp}} = k_{kmp} ([M^{2+}] [HL]_i S_i/V_o) \times 2 \varepsilon l$

maka $v^0_{kmp} = \frac{r^0_{\text{obs, kmp}}}{2 \varepsilon l} = k_{kmp} ([M^{2+}] [HL]_i S_i/V_o) \dots\dots\dots(4.5)$

dimana:

v^0_{kmp} = laju awal reaksi pembentukan kompleks pada antarmuka ($M s^{-1}$)

$r^0_{\text{obs, kmp}}$ = laju awal reaksi pembentukan kompleks pada antarmuka ($Abs s^{-1}$)

k_{kmp} = konstanta laju pembentukan kompleks pada antarmuka ($M^{-1} s^{-1}$)

$[HL]_i$ = konsentrasi ligan pada antarmuka (mol cm^{-2})

Konsentrasi ligan pada antarmuka ($[HL]_i$) dapat ditentukan dari rumus isoterm

Langmuir:

$$[HL]_i = \frac{a K' [HL]_o}{a + K' [HL]_o} \dots\dots\dots(4.6)$$

dimana: a = konsentrasi maksimum pada antarmuka pada keadaan jenuh (saturasi),³⁴ dengan nilai $\log a = -10,29 \text{ mol cm}^{-2}$.

K' = konstanta adsorpsi ligan pada antarmuka⁸($3,15 \times 10^{-5} \text{ cm}$)

$[HL]_o$ = konsentrasi ligan dalam fasa organik (mol cm^{-3})

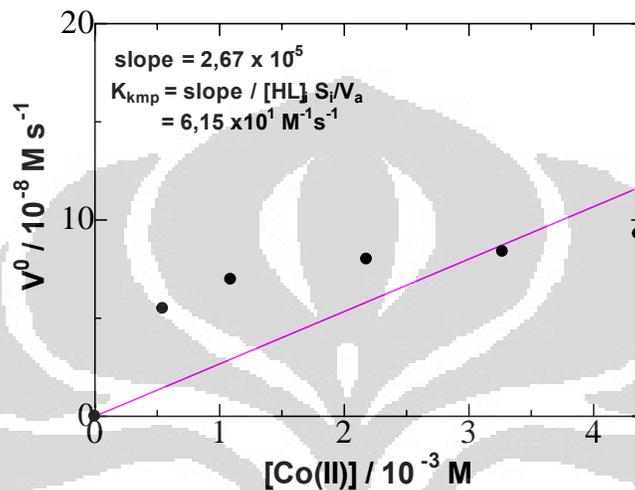
4.4.6.1.1 Pengaruh konsentrasi ion Logam Co(II) terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks

Untuk melihat pengaruh konsentrasi ion logam Co(II) terhadap laju reaksi pembentukan kompleks Co(II) -5-Br-PADAP maka dilakukan variasi konsentrasi Co(II) pada daerah $5,45 \times 10^{-4} - 4,36 \times 10^{-3} \text{ M}$. Dengan membuat konsentrasi ligan tetap sebesar $6,27 \times 10^{-5} \text{ M}$ maka persamaan laju reaksinya dapat dianggap sebagai laju reaksi pseudo orde 1.

$$V^0_{kmp} = K_{kmp} [Co^{2+}] \dots\dots\dots(4.7)$$

Dengan demikian, nilai konstanta laju pembentukan kompleks, K_{kmp} dapat ditentukan dengan membuat plot antara variasi konsentrasi Co(II) dengan laju awal reaksi pembentukan kompleks V^0_{kmp} . Dari plot tersebut

(Gambar 4.50), dapat dilihat adanya hubungan yang linier. Data perbandingan laju awal reaksi dan variasi konsentrasi Co(II) dapat dilihat pada Lampiran 3.19.



Gambar 4.50 Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks terhadap konsentrasi Co(II); $[Co(II)] = 5,45 \times 10^{-4} - 4,36 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[HL] = 6,27 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[C_6H_8O_6] = 4,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[NaCl] = 0,10 \text{ M}$; pH 5,23

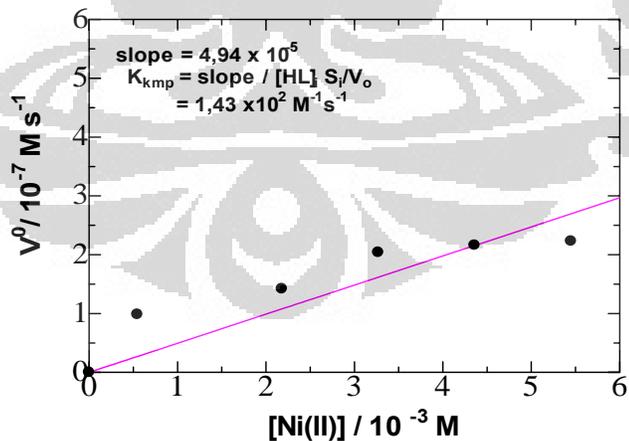
Dari gambar 4.55 dapat dilihat bahwa V_{kmp}^0 meningkat secara linier seiring meningkatnya konsentrasi Co(II) yang ditambahkan. Dari hasil perhitungan diperoleh *slope* hubungan antara v_{kmp}^0 dengan $[Co(II)]$ dibagi dengan $[HL]_i S_i/V_a$ sebesar $4,34 \times 10^{-7} \text{ M}$, dapat diperoleh nilai $k_{kmp} Co(II)_{L_2} = 6,15 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, pada konsentrasi ligan total $[HL]_T$ tetap sebesar $6,27 \times 10^{-5} \text{ M}$

4.4.6.1.2 Pengaruh konsentrasi ion Logam Ni(II) terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks

Untuk melihat pengaruh konsentrasi ion logam Ni(II) terhadap laju reaksi pembentukan kompleks Ni(II) -5-Br-PADAP maka dilakukan variasi konsentrasi Ni(II) pada daerah $5,45 \times 10^{-4} - 5,45 \times 10^{-3}$ M. Dengan membuat konsentrasi ligan tetap sebesar $7,09 \times 10^{-5}$ M maka persamaan laju reaksinya dapat dianggap sebagai laju reaksi pseudo orde 1.

$$V^0_{\text{kmp}} = K_{\text{kmp}}[\text{Ni}^{2+}] \quad \dots\dots\dots(4.8)$$

Dengan demikian, nilai konstanta laju pembentukan kompleks, K_{kmp} dapat ditentukan dengan membuat plot antara variasi konsentrasi Ni(II) dengan laju awal reaksi pembentukan kompleks V^0_{kmp} . Dari plot tersebut (Gambar 4.51), dapat dilihat adanya hubungan yang linier. Data perbandingan laju awal reaksi dan variasi konsentrasi Ni(II) dapat dilihat pada lampiran 3.20.



Gambar 4.51 Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks terhadap konsentrasi Ni(II); [Ni(II)] = $5,45 \times 10^{-4} - 5,45 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $7,09 \times 10^{-5}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

Dari gambar 4.57 dapat dilihat bahwa V_{kmp}^0 meningkat secara linier seiring meningkatnya konsentrasi Ni(II) yang ditambahkan. Dari hasil perhitungan diperoleh *slope* hubungan antara v_{kmp}^0 dengan [Ni(II)] dibagi dengan $[\text{HL}]_i S_i/V_o$ sebesar $3,45 \times 10^{-7}$ M, dapat diperoleh nilai $k_{\text{kmp}} \text{Ni(II)}_{\text{L}_2} = 1,43 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, pada konsentrasi ligan total $[\text{HL}]_{\text{T}}$ tetap sebesar $7,09 \times 10^{-5}$ M. Nilai $k_{\text{kmp}} \text{Ni(II)}_{\text{L}_2}$ yang lebih besar dibandingkan $k_{\text{kmp}} \text{Co(II)}_{\text{L}_2}$ menyatakan bahwa pada konsentrasi pereaksi yang sama, laju pembentukan kompleks Ni(II)_{L₂} lebih cepat dibandingkan laju pembentukan kompleks Co(II)_{L₂}.

4.4.6.2 Pengaruh konsentrasi ligan 5-Br-PADAP terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) – 5-Br-PADAP

Pada percobaan ini, dilakukan pengukuran laju reaksi pembentukan kompleks terhadap variasi konsentrasi ligan. Adanya pengaruh konsentrasi ligan tersebut diamati dari kompleks yang terbentuk pada interval waktu tertentu, dengan melihat perubahan absorbansi kompleks. Dari plot antara absorbansi terhadap waktu pada awal reaksi, dapat diperoleh laju reaksi awal (r_{obs}^0) dari masing-masing variasi konsentrasi ligan. Karena konsentrasi ion logam M(II) yang digunakan pada penelitian ini sama untuk masing-masing konsentrasi ligan, maka persamaan lajunya dapat dianggap pseudo orde 1. Selanjutnya dari plot antara laju reaksi awal V_{kmp}^0 dengan masing-masing variasi konsentrasi ligan, dapat diperoleh konstanta laju reaksi kompleks pada pengaruh konsentrasi ligan.

4.4.6.2.1 Pengaruh konsentrasi ligan 5-Br-PADAP terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP

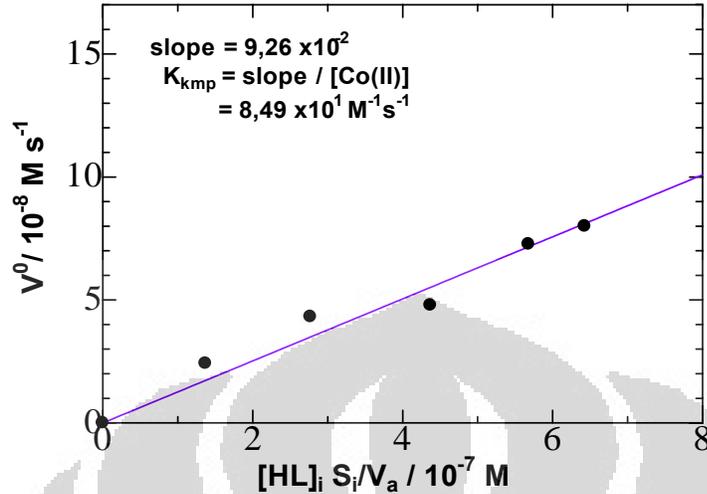
Pengaruh konsentrasi ligan terhadap laju reaksi pembentukan kompleks pada antarmuka juga diamati pada penelitian ini. Adanya pengaruh konsentrasi ligan tersebut diamati dari kompleks yang terbentuk pada interval waktu tertentu, dengan melihat perubahan absorbansi kompleks yang terbentuk.

Penentuan konstanta laju pembentukan kompleks $\text{Co(II)}L_2$, k_{kmp} , dilakukan dengan melakukan variasi konsentrasi ligan total pada daerah $1,29 \times 10^{-5} - 6,26 \times 10^{-5}$ M, sehingga konsentrasi ligan pada antarmuka ($[\text{HL}]_i S_i/V_a$) berkisar pada daerah $1,37 \times 10^{-7} - 6,43 \times 10^{-7}$ M. Data perbandingan laju awal reaksi dan variasi konsentrasi ligan pada antarmuka dapat dilihat pada Lampiran 3.21.

Pada penelitian ini, konsentrasi ion logam yang digunakan adalah tetap dan jauh lebih besar dibandingkan konsentrasi ligan terbesar yang digunakan sebagai varian. Konsentrasi ion logam Co(II) yang digunakan adalah $1,09 \times 10^{-3}$, maka persamaan laju reaksinya dapat dianggap pseudo orde 1.

$$V_{\text{kmp}}^0 = K_{\text{kmp}}[\text{HL}]_i S_i/V_a \dots\dots\dots(4.9)$$

Sehingga, nilai konstanta laju pembentukan kompleks, k_{kmp} dapat ditentukan dengan membuat plot antara laju awal reaksi pembentukan kompleks v_{kmp}^0 dengan variasi konsentrasi ligan pada antarmuka.



Gambar 4.52 Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks CoL_2 terhadap konsentrasi ligan pada antarmuka; $[\text{Co(II)}] = 1,09 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{HL}] = 1,29 \times 10^{-5} - 6,26 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 4,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{NaCl}] = 0,10 \text{ M}$; pH 5,23

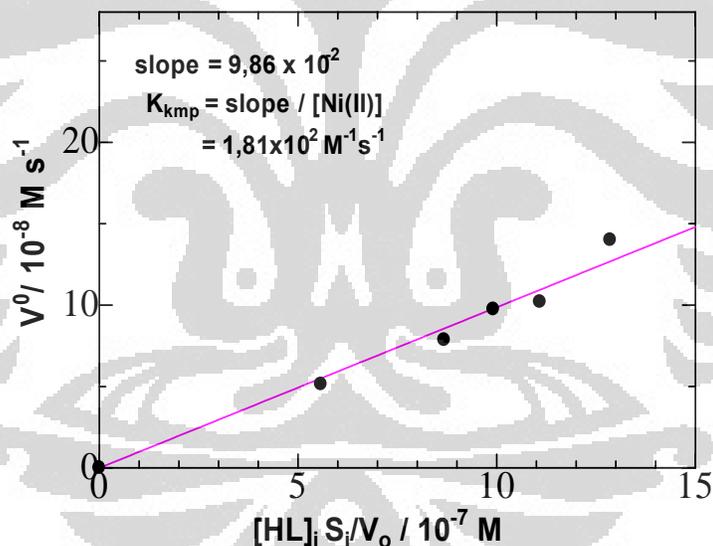
Pada Gambar 4.52, terlihat hubungan yang linier antara laju awal reaksi pembentukan kompleks (v_{kmp}^0) terhadap variasi konsentrasi ligan pada antarmuka, dari slope yang diperoleh dibagi dengan $[\text{Co(II)}] = 1,09 \times 10^{-3} \text{ M}$, dapat diperoleh konstanta laju pembentukan kompleks kation CoL_2 pada antarmuka (k_{kmp}) CoL_2 sebesar $8,49 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.4.6.2.2 Pengaruh konsentrasi ligan 5-Br-PADAP terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP

Penentuan konstanta laju pembentukan kompleks Ni(II)L_2 , k_{kmp} , dilakukan dengan melakukan variasi konsentrasi ligan total di daerah $5,4 \times 10^{-5} - 1,30 \times 10^{-4} \text{ M}$, sehingga konsentrasi ligan pada antarmuka ($[\text{HL}]_i S_i / V_o$)

berada pada daerah $5,58 \times 10^{-7} - 1,29 \times 10^{-6}$ M. Data perbandingan laju reaksi awal dan variasi konsentrasi ligan pada antarmuka tersebut dapat dilihat pada lampiran 3.22.

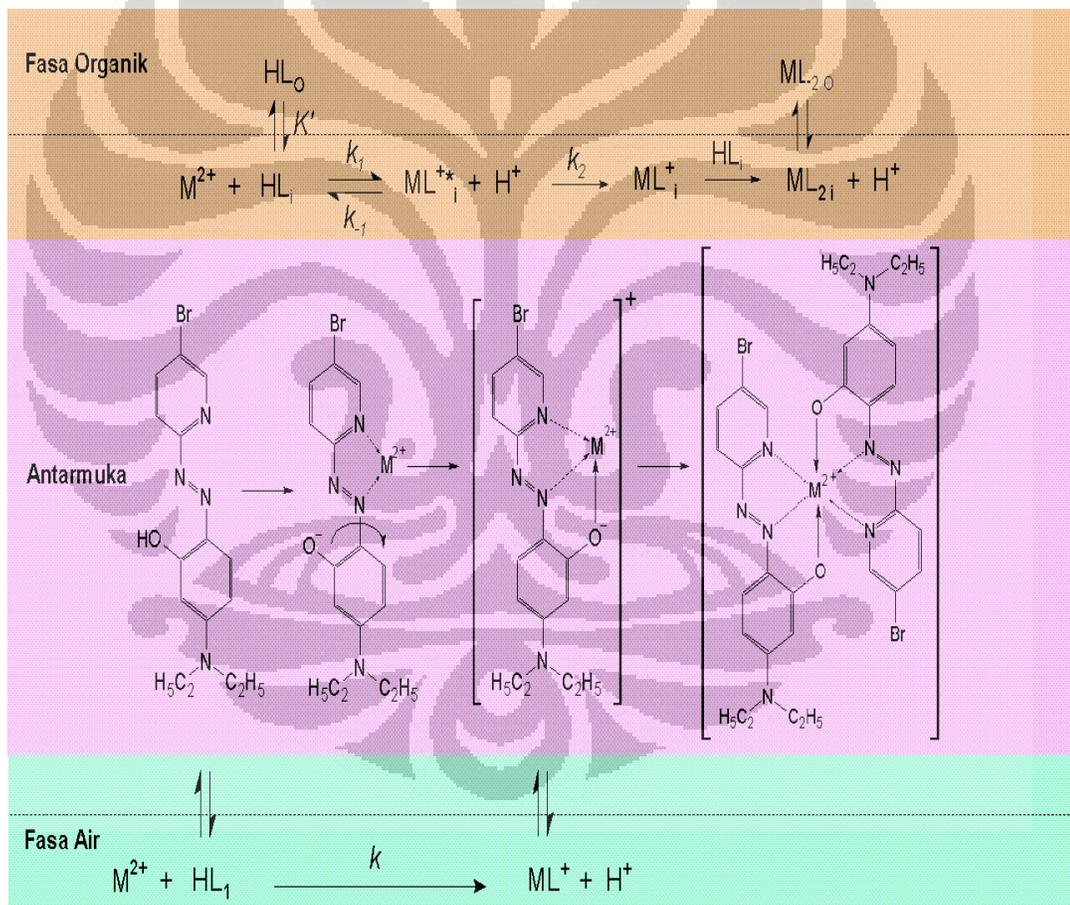
Dengan membuat plot antara laju awal reaksi V_{kmp}^0 terhadap variasi ligan pada antarmuka (Gambar 4.53), maka akan diperoleh hubungan yang linier. Dari *slope* yang diperoleh kemudian dibagi dengan konsentrasi ion logam Ni(II) yang digunakan yaitu sebesar $5,45 \times 10^{-4}$ M, maka akan diperoleh konstanta laju reaksi pembentukan kompleks K_{kmp} Ni(II)L₂ sebesar $1,81 \times 10^2$ M⁻¹ s⁻¹.



Gambar 4.53 Hubungan antara laju awal pembentukan kompleks NiL₂ terhadap konsentrasi ligan pada antarmuka; [Ni(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ M; [HL] = $5,40 \times 10^{-5} - 1,30 \times 10^{-4}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 5,23

4.4.6.3 Pengaruh pH Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) – 5-Br-PADAP

Dari hasil yang diperoleh melalui metode batch dan metode CLM, maka skema mekanisme reaksi pembentukan kompleks antara logam M(II) dengan ligan 5-Br-PADAP yang terjadi pada antarmuka dapat diusulkan seperti yang tampak pada Gambar 4.54.



Gambar 4.54 Usulan mekanisme reaksi pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP

Dalam sistem heksana, pertama-tama distribusi ligan 5-Br-PADAP terdapat pada fasa bulk dan juga pada antarmuka, dan ligan 5-Br-PADAP bereaksi dengan logam M(II) pada fasa air dan juga antarmuka. Berdasarkan penelitian sebelumnya³¹⁻³² dapat diketahui bahwa laju awal reaksi pembentukan kompleks M(II)L₂ pada fasa air tidak dipengaruhi oleh perubahan pH, tetapi perubahan pH mempengaruhi laju awal reaksi pembentukan kompleks pada antarmuka.

Pembentukan kompleks M(II) – 5-Br-PADAP pada antarmuka diawali dengan terjadinya antara Logam M(II) dengan atom N piridil dan Nβ azo sehingga terbentuk intermediet kompleks bidentat (ML⁺). Setelah proton dari gugus -OH pada ligan terlepas, kemudian atom O pada gugus fenol akan mengalami *ring closure*⁸, yaitu terjadinya perputaran cincin fenolik karena atom O memiliki sifat relatif elektronegatif yang cenderung membentuk ikatan dengan logam yang relatif elektropositif. Peristiwa ini akan menyebabkan terbentuknya kompleks tridentat (ML⁺). Lalu kompleks 1:1 tersebut akan bereaksi dengan ligan lainnya, sehingga dihasilkan kompleks tidak bermuatan / netral 1:2 (ML₂). Kompleks 1:2 ini kemudian akan larut dalam fasa air atau terekstrak kedalam fasa organik tergantung kompleks yang terbentuk.

Dengan molar rasio 1 : 2 ini, mengindikasikan bahwa kompleks yang terbentuk adalah oktahedral³³ dengan 6 donor atom berasal dari 2 ligan 5-Br-PADAP yang terlibat yaitu 2 dari N piridil, 2 dari Nβ-Azo dan 2 dari O

hidroksil. Sedangkan untuk kompleks dengan molar rasio 1 : 1 misalnya kompleks CuL^+ , mengindikasikan bahwa kompleks yang terbentuk berupa *square planar* atau tetrahedral dengan 3 donor berasal dari ligan 5-Br-PADAP yang terlibat yaitu N piridil, N β -Azo, O hidroksil dan ligan monodentat seperti H_2O yang berasal dari air ataupun buffer.

Laju reaksi pembentukan intermediet kompleks bidentat (ML^{+*}), dapat dinyatakan dengan rumus berikut:

$$\frac{d[\text{ML}^{+*}]}{dt} = k_1 [\text{M}^{2+}] [\text{HL}]_i - k_{-1} [\text{ML}^{+*}] [\text{H}^+] - k_2 [\text{ML}^{+*}]_i \dots\dots\dots 4.10$$

dimana:

k_1 = konstanta laju reaksi pembentukan intermediet kompleks bidentat

k_2 = konstanta laju reaksi pembentukan kompleks tridentat

k_{-1} = konstanta laju reaksi penguraian (disosiasi) intermediet kompleks bidentat

Pada keadaan setimbang (*steady state*), laju reaksinya adalah nol, karena jumlah intermediet yang terbentuk sama dengan jumlah intermediet yang terurai untuk membentuk spesi lain. Maka jumlah ML^{+*} dapat diperoleh dari:

$$[\text{ML}^{+*}]_i = \frac{k_1[\text{M}^{2+}] [\text{HL}]_i}{k_2 + (k_{-1}[\text{H}^+])} \dots\dots\dots 4.11$$

Pembentukan kompleks tridentat (kompleks 1:1) dikontrol oleh laju yang dirumuskan sebagai berikut:

$$\frac{d[ML^+]_i}{dt} = k_2 [ML^{*+}]_i \quad \dots\dots\dots 4.12$$

Dengan mensubstitusikan persamaan 4.11 pada persamaan 4.12, diperoleh:

$$\frac{d[ML^+]_i}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M^{2+}] [HL]_i}{k_2 + (k_{-1}[H^+])} \quad \dots\dots\dots 4.13$$

Sejumlah kecil ligan akan terdistribusi pada fasa air, yang akan bereaksi dengan logam M(II) menghasilkan kompleks 1:1 yang bermuatan dan terlarut pada fasa air. Pembentukan kompleks 1:1 inilah yang menentukan laju awal pembentukan kompleks di fasa air, dengan rumus:

$$\frac{d[ML^+]_a}{dt} = k [M^{2+}] [HL] V_a / V_o \quad \dots\dots\dots 4.14$$

Dimana nilai *k* merupakan konstanta laju awal reaksi pembentukan kompleks dalam fasa air. Konsentrasi ligan di fasa air ($[HL] V_a / V_o$) berasal dari selisih antara konsentrasi total ligan dan ligan dalam fasa organik serta pada antarmuka.

$$[HL] V_a / V_o = [HL]_T - [HL]_o - [HL]_i S_i / V_o \quad \dots\dots\dots 4.15$$

Keseluruhan laju awal reaksi pembentukan kompleks yang meliputi pembentukan kompleks pada fasa air (persamaan 4.14) dan antarmuka (persamaan 4.13) dinyatakan dengan:

$$v^0 = \frac{d[ML^+]_a}{dt} + \frac{d[ML^+]_i}{dt}$$

Sehingga:
$$v^0 = \left\{ k [HL] \frac{V_a}{V_o} + \left(\frac{k_1 k_2 [HL]_i S_i}{k_2 + (k_{-1}[H^+])} \right) \frac{S_i}{V_o} \right\} [M^{2+}]$$

$$\log v^0 = \log \left\{ k \left([HL] \frac{V_a}{V_o} \right) + \left(\frac{k_1 k_2 [HL]_i S_i}{k_2 + (k_{-1}[10^{-pH}])} \right) \frac{S_i}{V_o} \right\} [M^{2+}] \dots 4.16$$

Persamaan umum di atas memperlihatkan bahwa laju reaksi dipengaruhi oleh konsentrasi ligan, konsentrasi ion logam dan pH. Bila pembentukan kompleks dilakukan pada variasi pH, sedangkan konsentrasi logam dan ligan dibuat tetap, maka plot antara $\log v^0$ dan pH akan memberikan nilai konstanta-konstanta laju pembentukan dan penguraian (dissosiasi) kompleks.

Sehingga, laju reaksi yang diperoleh dari persamaan 4.5 sama dengan laju reaksi berdasarkan persamaan 4.13. dengan demikian K_{kmp} dapat didefinisikan sebagai:

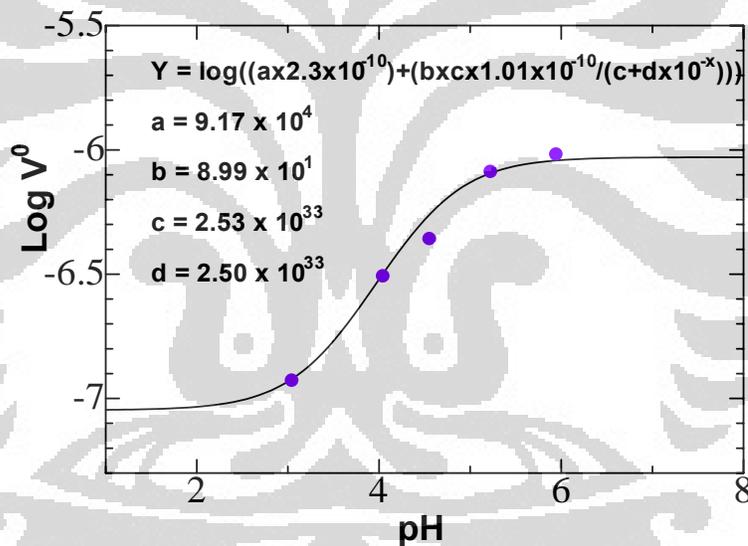
$$K_{kmp} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + (k_{-1}[H^+])} \dots \dots \dots 4.17$$

4.4.6.3.1 Pengaruh pH Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP

Untuk membuktikan mekanisme reaksi yang terjadi, maka pembentukan kompleks dilakukan variasi pH pada daerah 3,05 – 5,95. hasilnya dapat terlihat pada Gambar 4.55. Dari gambar tersebut dapat dilihat

bahwa dengan meningkatnya pH maka laju awal pembentukan kompleksnya juga meningkat.

Pada pH yang rendah yaitu pH 3,05 jumlah kompleks yang terbentuk dan laju reaksinya cukup kecil, tetapi kemudian terjadi peningkatan laju reaksi yang cukup signifikan pada daerah pH 4,05 – 5,95. Pada pH rendah pembentukan kompleks pada fasa air tidak dapat diabaikan, karena pada pH rendah awal pembentukan kompleks hampir seluruhnya dalam fasa air. Pada pH rendah pembentukan kompleks tidak dipengaruhi pH³².



Gambar 4.55 Hubungan antara nilai logaritma laju awal reaksi pembentukan kompleks Co(II)–5-Br-PADAP terhadap pH; [Co(II)] = $1,09 \times 10^{-3}$ M; [HL] = $5,27 \times 10^{-5}$ M; [C₆H₈O₆] = $4,00 \times 10^{-4}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 3,05 - 5,59

Sedangkan pada pH yang tinggi pembentukan kompleks pada antarmuka sangat besar, sehingga awal pembentukan kompleks pada fasa

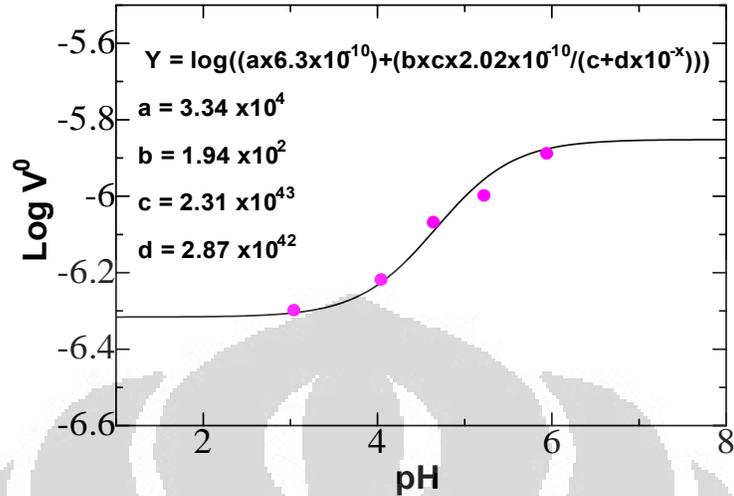
air dapat diabaikan. Peningkatan laju awal pembentukan kompleks pada pH yang tinggi ini sebanding dengan peningkatan pH. Data perbandingan $\log v^0$ dan variasi pH dapat dilihat pada Lampiran 3.23.

Dan dari persamaan kurva diperoleh nilai k sebesar $9,17 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_1 sebesar $8,99 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_2 sebesar $2,53 \times 10^{33} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dan k_{-1} sebesar $2,50 \times 10^{33} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dengan demikian, sesuai dengan persamaan 4.17 maka nilai K_{kmp} pada pH optimum 5,23 adalah $8,97 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sehingga diperoleh nilai K_{kmp} rata-rata sebesar $(7,87 \pm 1,5) \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.4.6.3.2 Pengaruh pH Terhadap Laju Reaksi Pembentukan Kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP

Sama seperti pada pembentukan kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP, pada pembentukan kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP ini dilakukan pada daerah pH 3,05 – 5,95. Dari Gambar 4.56 dapat diamati adanya peningkatan laju reaksi seiring meningkatnya pH yang digunakan. Data perbandingan $\log v^0$ dan variasi pH dapat dilihat pada Lampiran 3.24.

Pada pH yang rendah yaitu pH 3,05 jumlah kompleks yang terbentuk dan laju reaksinya cukup kecil, tetapi kemudian terjadi peningkatan laju reaksi yang cukup signifikan pada daerah pH 4,05 – 5,95. Pada pH rendah pembentukan kompleks pada fasa air tidak dapat diabaikan, karena pada pH rendah awal pembentukan kompleks hampir seluruhnya dalam fasa air.



Gambar 4.56 Hubungan antara nilai logaritma laju awal reaksi pembentukan kompleks Ni(II)–5-Br-PADAP terhadap pH; [Ni(II)] = $5,45 \times 10^{-4}$ M; [HL] = $3,54 \times 10^{-5}$ M; [NaCl] = 0,10 M; pH 3,05 - 5,59

Dari persamaan kurva diperoleh nilai k sebesar $3,34 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_1 sebesar $1,94 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_2 sebesar $2,31 \times 10^{43} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dan k_{-1} sebesar $2,87 \times 10^{42} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dengan demikian, sesuai dengan persamaan 4.17 maka nilai K_{kmp} pada pH optimum 5,23 adalah $1,93 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sehingga diperoleh nilai K_{kmp} rata-rata sebesar $(1,72 \pm 0,26) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Kurva yang dibuat berdasarkan usulan persamaan laju awal reaksi pembentukan kompleks di atas (persamaan 4.16), memiliki alur yang sesuai dengan peningkatan laju awal reaksi yang terjadi pada peningkatan pH. Hal ini membuktikan bahwa mekanisme reaksi pembentukan kompleks ML_2 yang terjadi sesuai dengan mekanisme reaksi pembentukan kompleks yang diajukan sebelumnya.

4.4.7 Pembentukan J-Aggregat $(ML_2)_n$ pada Antarmuka Heksana-Air

Dengan menggunakan metode CLM pada konsentrasi ligan 5-Br-PADAP yang cukup tinggi, dapat diamati fenomena pembentukan suatu agregat³⁵ (kumpulan monomer) kompleks ML_2 pada antarmuka heksana-air. Dari hasil yang diperoleh pada Gambar 4.32 dan 4.36 dapat diketahui bahwa telah terjadi agregat kompleks, terbukti dengan terjadinya pergeseran λ_{maks} yang diperoleh. Dari spektra yang diperoleh nampak adanya pergeseran λ_{maks} ke arah panjang gelombang yang lebih besar, maka dapat disimpulkan bahwa pergeseran λ_{maks} yang terjadi akibat terbentuknya agregat kompleks pada penelitian ini adalah suatu pergeseran bathokromik yaitu pergeseran λ_{maks} ke arah panjang gelombang yang lebih besar.

Pergeseran bathokromik dari J-aggregat ini disebabkan oleh adanya kopling elektronik yang kuat dari beberapa pasang ligan 5-Br-PADAP yang terdapat pada monomer kompleks ML_2 dalam agregat yang diketahui dari munculnya absorbansi yang lebih tajam dan sempit daripada absorbansi monomer kompleksnya.

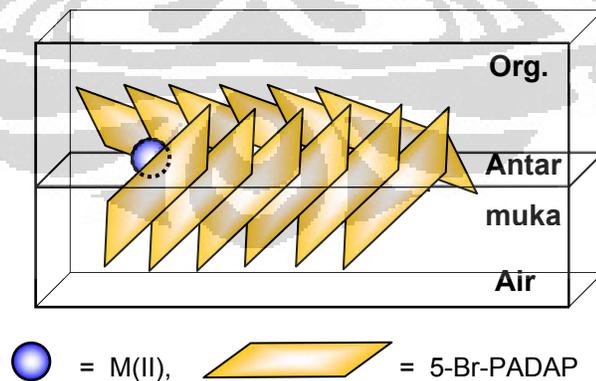
Ketika konsentrasi monomer-monomer pada antarmuka telah mencapai suatu nilai konsentrasi kritis, maka λ_{maks} dari monomer kompleksnya akan bergeser ke arah pita eksitonik yang baru dan sempit, yang merupakan pita serapan dari pembentukan J-aggregat. Konsentrasi kritis ketika mulai terbentuknya J-aggregat ini disebut dengan konsentrasi kritis agregasi atau CAC yang merupakan singkatan dari *Critical Aggregation Concentration*.

Mekanisme pembentukan agregat diawali dengan pembentukan dimer (D) oleh 2 monomer (M), kemudian dimer ini bergabung dengan monomer yang lainnya membentuk trimer (T), dan seterusnya hingga pada akhirnya terbentuk multimer (J). Jumlah monomer yang dibutuhkan untuk membentuk suatu multimer J-agregat disebut dengan jumlah pasangan efektif monomer kompleks (N_{eff}). Jumlah efektif agregasi dapat ditentukan dengan persamaan:³⁶

$$N_{eff} = \left(\frac{FW_{2/3M(m)}}{FW_{2/3M(agg)}} \right)^2 \dots\dots\dots$$

4.18

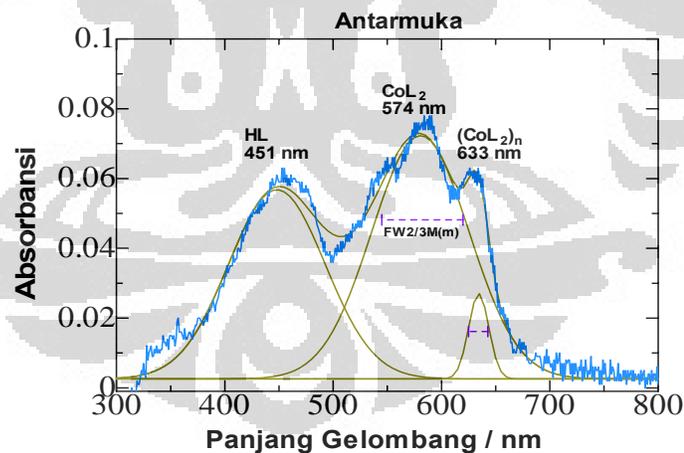
Dimana : N_{eff} = jumlah pasangan efektif agregasi
 $FW_{2/3M(m)}$ = lebar pita absorbansi monomer (cm^{-1})
 $FW_{2/3M(agg)}$ = lebar pita absorbansi agregat (cm^{-1})



Gambar 4.57 Penggambaran *stacking* antar ligan dalam agregat kompleks M(II) – 5-Br-PADAP

4.4.7.1 Penentuan Bilangan Agregasi kompleks $(\text{CoL}_2)_n$

Penentuan bilangan agregasi (N_{eff}) kompleks CoL_2 berdasarkan pada persamaan 4.18. N_{eff} adalah *effective coherence length* atau jumlah pasangan efektif monomer kompleks dalam agregat, sedangkan FW2/3M adalah *full at two-third of maximum absorption spectrum* dari monomer kompleks dan agregat kompleksnya. Untuk menentukan bilangan agregasi ini yang pertama dilakukan adalah memisahkan spektra absorpsi dari monomer kompleks CoL_2 dan agregat $(\text{CoL}_2)_n$ dengan menggunakan metode *gaussian fitting*. Hasil pemisahan yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 4.58.



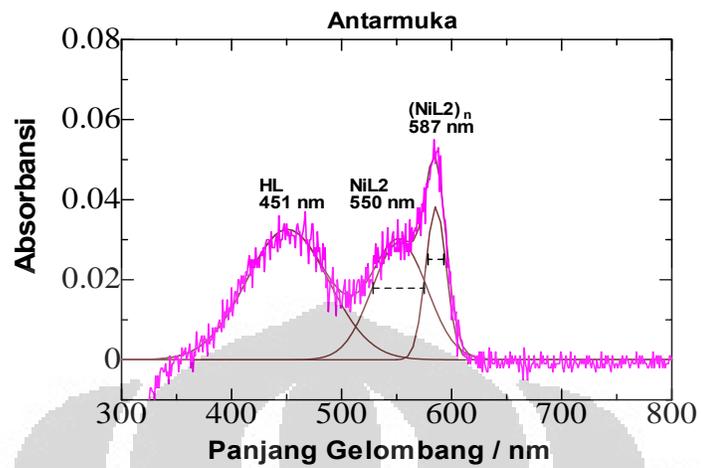
Gambar 4.58 Kurva hasil pemisahan spektra dengan metode *gaussian fitting* pada penentuan N_{eff} J-agregat $(\text{CoL}_2)_n$

Masing-masing spektra transisi ini kemudian digunakan untuk menentukan nilai FW2/3M, baik untuk monomer kompleks FW2/3M(m) maupun untuk agregatnya FW2/3M(agg). Nilai FW2/3M ini merupakan nilai selisih bilangan gelombang (cm^{-1}) dari lebar pita absorpsi pada saat absorbansinya 2/3 dari absorpsi maksimumnya. Jadi, untuk memperoleh nilai FW2/3M maka panjang gelombang yang memiliki satuan nm harus dikonversi terlebih dahulu menjadi bilangan gelombang yang memiliki satuan cm^{-1} .

Dari hasil perhitungan pada spektra absorpsi UV-Vis pada gambar 4.58 maka diperoleh $\text{FW2/3M(m)} = 1988,1 \text{ cm}^{-1}$ sedangkan nilai FW2/3M (agg) adalah $1208,3 \text{ cm}^{-1}$ maka dengan menggunakan persamaan 4.18 diperoleh nilai bilangan agregasi untuk kompleks $(\text{CoL}_2)_n$ adalah $N_{\text{eff}} = 3$, artinya untuk membentuk 1 agregat kompleks $(\text{CoL}_2)_n$ diperlukan sebanyak 3 monomer kompleks CoL_2 .

4.4.7.2 Penentuan Bilangan Agregasi kompleks (NiL_2)

Untuk penentuan bilangan agregasi kompleks NiL_2 dilakukan langkah yang sama dengan cara penentuan bilangan agregasi kompleks CoL_2 . Dari spektra yang diperoleh pada Gambar 4.59 diperoleh $\text{FW2/3M(m)} = 1365,5 \text{ cm}^{-1}$ sedangkan nilai FW2/3M (agg) adalah $694,4 \text{ cm}^{-1}$ maka dengan menggunakan persamaan 4.19 diperoleh nilai bilangan agregasi untuk kompleks $(\text{NiL}_2)_n$ adalah $N_{\text{eff}} = 4$, sehingga untuk membentuk 1 agregat kompleks $(\text{NiL}_2)_n$ diperlukan sebanyak 4 monomer kompleks NiL_2 .



Gambar 4.59 Kurva hasil pemisahan spektra dengan metode *gaussian fitting* pada penentuan N_{eff} J-agregat $(\text{NiL}_2)_n$

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan percobaan yang dilakukan dan hasil pengamatan yang diperoleh, maka dapat diperoleh kesimpulan, sebagai berikut:

- a. Ligan 5-Br-PADAP dalam pelarut heksana mempunyai $\lambda_{\text{maks}} = 451 \text{ nm}$, nilai absorptivitas molar, $\epsilon = 2,95 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dan koefisien distribusi, $K_D = 8,81$ dengan $\log K_D = 0,94$
- b. Molar rasio pembentukan kompleks Co(II), Ni(II) dan Zn(II) adalah sama yaitu $[M] : [HL] = 1 : 2$, sehingga kompleks yang terbentuk yaitu kompleks $M(II)L_2$.
- c. Dari hasil metode *batch* diketahui bahwa kompleks Ni(II) L_2 dapat terekstrak dalam fasa organik sedangkan kompleks Co(II) L_2 tidak terekstrak dalam fasa organik, melainkan larut dalam fasa air, sedangkan kompleks Zn(II) L_2 memiliki kelarutan yang kecil pada kedua fasa dan terbentuk sangat sedikit dalam fasa air
- d. Pada penggunaan konsentrasi ligan 5-Br-PADAP yang tinggi dapat diamati terjadinya fenomena pembentukan J-aggregat $(ML_2)_n$ dalam fasa *bulk* maupun pada antarmuka heksana-air, yang ditandai oleh terjadinya pergeseran merah (bathokromik) dari λ_{maks} monomer kompleks dan pita absorpsi yang lebih sempit.

- e. Dengan menggunakan metode *batch*, kompleks Co(II)L_2 larut dalam fasa air, dengan $\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$, kompleks Ni(II)L_2 terekstrak dalam fasa organik dengan $\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$, sedangkan kompleks Zn(II)L_2 sedikit terbentuk dalam fasa air dengan $\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$
- f. Berdasarkan pembentukan kompleks dengan metode CLM diketahui bahwa monomer kompleks Co(II)L_2 pada antarmuka heksana-air memiliki λ_{maks} pada 574 nm , serta λ_{maks} agregat $(\text{Co(II)L}_2)_n$ pada 633 nm . Sedangkan λ_{maks} monomer kompleks Ni(II)L_2 berada pada 550 nm , dan λ_{maks} agregat $(\text{Ni(II)L}_2)_n$ berada pada 587 nm .
- g. Kompleks Co(II)L_2 yang terbentuk pada antarmuka heksana-air mempunyai nilai absorptivitas molar kompleks, ϵ_{kmp} sebesar $1,133 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, kompleks $\text{Ni(II) -5-Br-PADAP}$ mempunyai $\epsilon_{\text{kmp}} = 6,49 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, sedangkan kompleks $\text{Zn(II) -5-Br-PADAP}$ mempunyai $\epsilon_{\text{kmp}} = 1,09 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- h. Jumlah efektif monomer kompleks Co(II)L_2 dalam J-agregat pada antarmuka heksana-air, N_{eff} ialah 3, sedangkan jumlah efektif monomer kompleks Ni(II)L_2 dalam agregat, N_{eff} ialah 4.
- i. Laju pembentukan kompleks pada antarmuka cair-cair ditentukan oleh reaksi antara ion logam dan ligan pada antarmuka dan juga pH larutan. Umumnya makin besar konsentrasi pereaksi maka laju reaksinya semakin besar.

- j. Proses pembentukan kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM pada variasi konsentrasi ion logam memberikan nilai konstanta laju awal pembentukan kompleks, $k_{kmp} = 6,15 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sedangkan untuk kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP diperoleh $k_{kmp} = 1,43 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- k. Proses pembentukan kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM pada variasi konsentrasi ligan 5-Br-PADAP memberikan nilai konstanta laju awal pembentukan kompleks, $k_{kmp} = 8,49 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sedangkan untuk kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP diperoleh $k_{kmp} = 1,81 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- l. Proses pembentukan kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP dengan metode CLM pada variasi pH memberikan nilai konstanta laju awal pembentukan kompleks, $k_{kmp} = 8,97 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sedangkan untuk pembentukan kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP diperoleh nilai $K_{kmp} = 1,93 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- m. Dari semua variasi yang dilakukan tersebut, untuk kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP diperoleh nilai K_{kmp} rata-rata sebesar $(7,87 \pm 1,5) \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sedangkan untuk kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP diperoleh nilai K_{kmp} rata-rata sebesar $(1,72 \pm 0,26) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- n. Berdasarkan penelitian ini dan penelitian sebelumnya, maka dapat dibuat suatu deret kompleks berdasarkan meningkatnya konstanta laju reaksi K_{kmp} yaitu $\text{Fe(III)L}_2^+ < \text{Co(II)L}_2 < \text{Ni(II)L}_2 < \text{Fe(II)L}_2 < \text{Cu(II)L}^+$

5.2 Saran

- a. Melakukan studi kinetika pembentukan kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP dengan menggunakan waktu integrasi yang lebih cepat sehingga diperoleh konstanta laju reaksinya .
- b. Melakukan studi kinetika ion logam transisi lain dengan ligan 5-Br-PADAP yang belum dilakukan pada penelitian-penelitian sebelumnya, sehingga diperoleh deret yang lebih lengkap.
- c. Memodifikasi struktur ligan 5-Br-PADAP dengan menambah panjang rantai alkil yang terdapat pada gugus amino dari fenol, sehingga kompleks yang teradsorps pada antarmuka akan semakin meningkat (terutama untuk kompleks yang terlarut dalam fasa air).

Daftar Pustaka

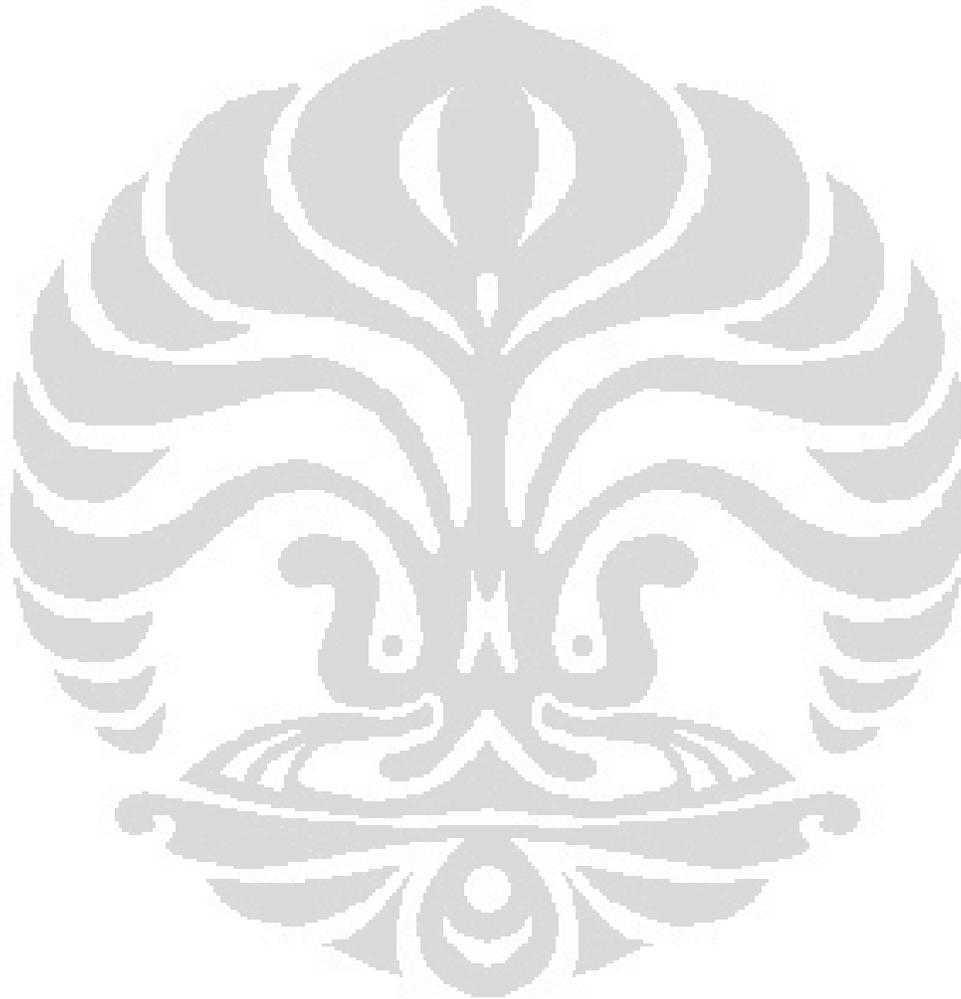
1. Watarai, H & M. Gotoh, & N.gotoh.1997. Interfacial Mechanism in The Extraction Kinetics of Ni(II) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethyaminophenol and Molecular Dynamics Simulation of Interface Reactivity of the ligand. *Bull. Chem. Soc. Jpn.***70**: 957-964.
2. Nagatani, H& H. Watarai.1998. Formation and interfacial adsorption of the μ -oxo dimer of (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)iron(III) in dodecane/aqueous acid systems. *J.Chem., Faraday Trans.* **94**(2), 247-252.
3. Saitoh, Y & H.Watarai.1997. Total Internal Reflection Fluorometric Study of the Ion-Association Adsorption of Ionic Derivates of Porphyrin at Liquid-Liquid. *Bull.Chem.soc.*, **70**.3
- 4.Watarai, H. et.al. 1995. Interfacial reaction in the synergistic extraction rate of Ni(II) with dithizone and 1,10-phenanthroline. Elsevier Talanta **42**, 1691-1700.
- 5.Chida, Y.& H. Watarai. 1996. Interfacial Adsorption and Ion-Association Extraction of Protonated Tetraphenylporphyrin and Octaethyl porphyrin. *Bull.Chem.soc. Jpn.*, **69**, 341-347.
6. Watarai, H. et.al. 1996. synergistic Extraction Rate of Ni(II) with dithizone and 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline. Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol.3, 109-116.

7. Muliawan, pity.2005. *Studi pembentukn ion kompleks Fe(III) dengan ligan 2-(5-Bromo-piridilazo)-5-Dietilaminofenol dan asosiasi Ion dengan Sodium Dodesil Sulfat pada antarmuka Helsana-Air*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
8. Nurdianti, Stella.2006. *Studi kinetika dan Mekanisme reaksi pembentukan Kompleks Fe(II) dan Fe(III) dengan ligan 2-(5-Bromo-piridilazo)-5-Dietilaminofenol pada antarmuka Helsana-Air*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
9. Kamilah, Amalia .2007. *Studi pembentukan Kompleks Cu(II) dengan ligan 2-(5-Bromo-piridilazo)-5-Dietilaminofenol dan asosiasi Ion dengan Sodium Dodesil Sulfat pada antarmuka Helsana-Air*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
10. Nagatani, H.& H. Watarai.1997. Specific adsorption of Metal Complexes of Tetraphenylporphyrin at Dodecane-Water Interface. *Chemistry Letters*.
11. Cotton, F.Albert dan Geoffrey Wilkinson. 1989. *Kimia Anorganik Dasar*. Depok: UI-press
12. http://en.wikipedia.org/wiki/Transition_metal.6 november 2007.pkl. 10.50
13. <http://www.chemicalelements.com/groups/transition.html>.6 november 2007.pkl. 11.00
14. <http://www.chemicalelements.com/elements/co.html>.6 november 2007. pkl. 11.02
15. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>. 6 november 2007. pkl. 11.03

16. <http://www.chemicalelements.com/elements/ni.html>. 6 november 2007.
pkl. 11.04
17. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>. 6 november 2007. pkl. 11.06
18. <http://www.chemicalelements.com/elements/zn.html>. 6 november 2007.
pkl. 11.11.
19. <http://en.wikipedia.org/wiki/zinc>. 6 november 2007. pkl. 11.13
20. Gusev, S.I. & L.M. Shchurova. 1966. Zh. Anal.khim. **21**:1042
21. Johnson, D.A. & T.M. Florence. 1975. Pyridilazo dyes s Chromogenic Reagents and The elucidation of the Nature of Their Metal Complex Spectra. *Talanta*. **22**:253.
22. Fang, G.Z. & C.Y. Miao. 1985. Analyst. **110**: 65.
23. Miura, J. 1985. Analyst. **114**: 1323.
24. <http://en.wikipedia.org/wiki/hexane>. 6 november 2007 pkl. 11.50
25. http://en.wikipedia.org/wiki/Ascorbic_acid. 6 november 2007 pkl. 11.20
26. http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid-liquid_extraction. 6 November 2007
pada pukul 11.40
27. Nagatani, H. & H. Watarai. 1998. Direct Spectrophotometric Measurement of Demetalation Kinetic of 5, 10, 15, 20 – Tetraphenylphyrinatozinc(II) at Liquid-Liquid Interface by a Centrifugal Liquid Membrane Method. *Anal. Chem.*, **70**:2860-2865.
28. *Centrifugal Liquid Membrane Method*, <http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/watarai/clm.html>,

29. Ohashi, A. & H. Watarai. 2002. Azo-Imine Resonance in Palladium(II)-Pyridylazo Complex Adsorbed at Liquid-Liquid Interfaces Studied by Centrifugal Liquid Membrane-Resonance Raman Microprobe Spectroscopy. *Langmuir* **2002**, 18, 10292-10297
30. http://en.wikipedia.org/wiki/UV/VIS_spectroscopy. 6 November 2007 pada pukul 12.10
31. Yulizar, Y., A. Ohashi, & H. Watarai. 2000. Kinetic study of Ni(II) and Zn(II) complexation with a Pyridylazo extractan by a Centrifugal Liquid Membrane. *Anal. Chim. Acta.* **419**: 107 – 114.
32. Yulizar, Y., A. Ohashi, & H. Watarai. 2001. Kinetic Complexation Mechanisms of Ni(II) and Zn(II) with a Pyridylazo-Ligand at Liquid-liquid Interface. *Anal. Chim. Acta.* **447**: 247 – 254.
33. Topqu, S. & Menek, N. 2001. Thermodynamic studies of 2-(5-bromo-2-pyridylazo) -5-diethylamino)phenol Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes. *Dyes and Pigments* .**50**. 29–33
34. Watarai, H. & Fumiko Funaki. 1996. Total-Internal Reflection Fluorescence Measurements of Protonation Equilibria of Rhodamine B and Octadecylrhodamine B at a Toluene/Water Interface. *Langmuir* **12**: 6717 – 6720.
35. Yulizar, Y. & H. watarai. 2003. In Situ Measurement of Aggregate Formation Kinetics of Nickel(II)-Pyridylazoaminophenol Complex at the Heptane-Water Interface by Centrifugal Liquid Membrane Spectrophotometry. *Bull. chem. Soc. Jpn.* **76**. 1379 – 1386

36. Vranken, N., M. Van der Auweraer, & F. C. de Schryver. 2002. Formation of Highly Oriented Domains of a Thiocarbocyanine Dye in a Monolayer at The Air-Water Interface. *Langmuir* **18**: 1641- 1648.





Lampiran 1

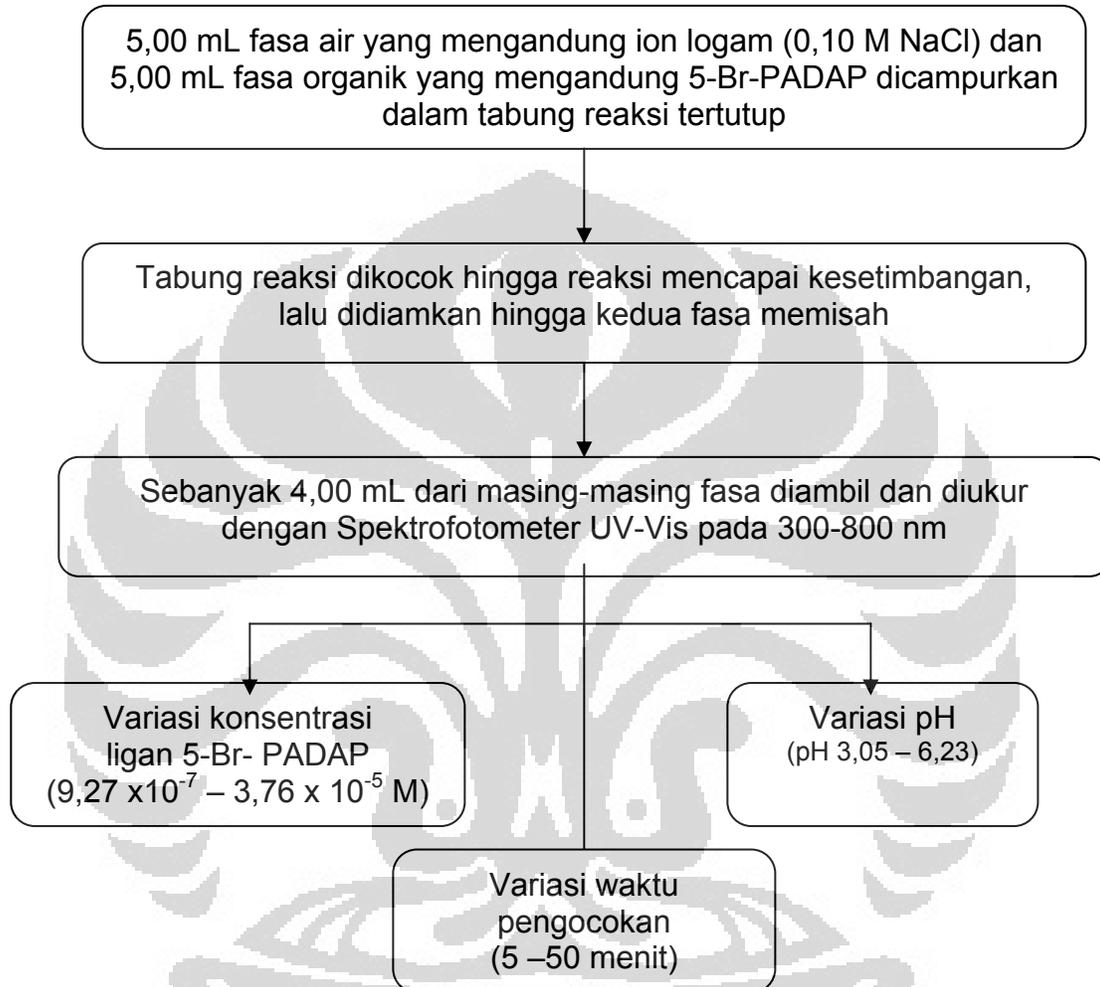
Diagram Alir Prosedur Kerja untuk Kinetika dan Mekanisme Reaksi Pembentukan Kompleks M(II) dengan Ligan 5-Br-PADAP pada Antarmuka Heksana-Air

1. Penentuan λ_{maks} 5-Br-PADAP dalam Heksana



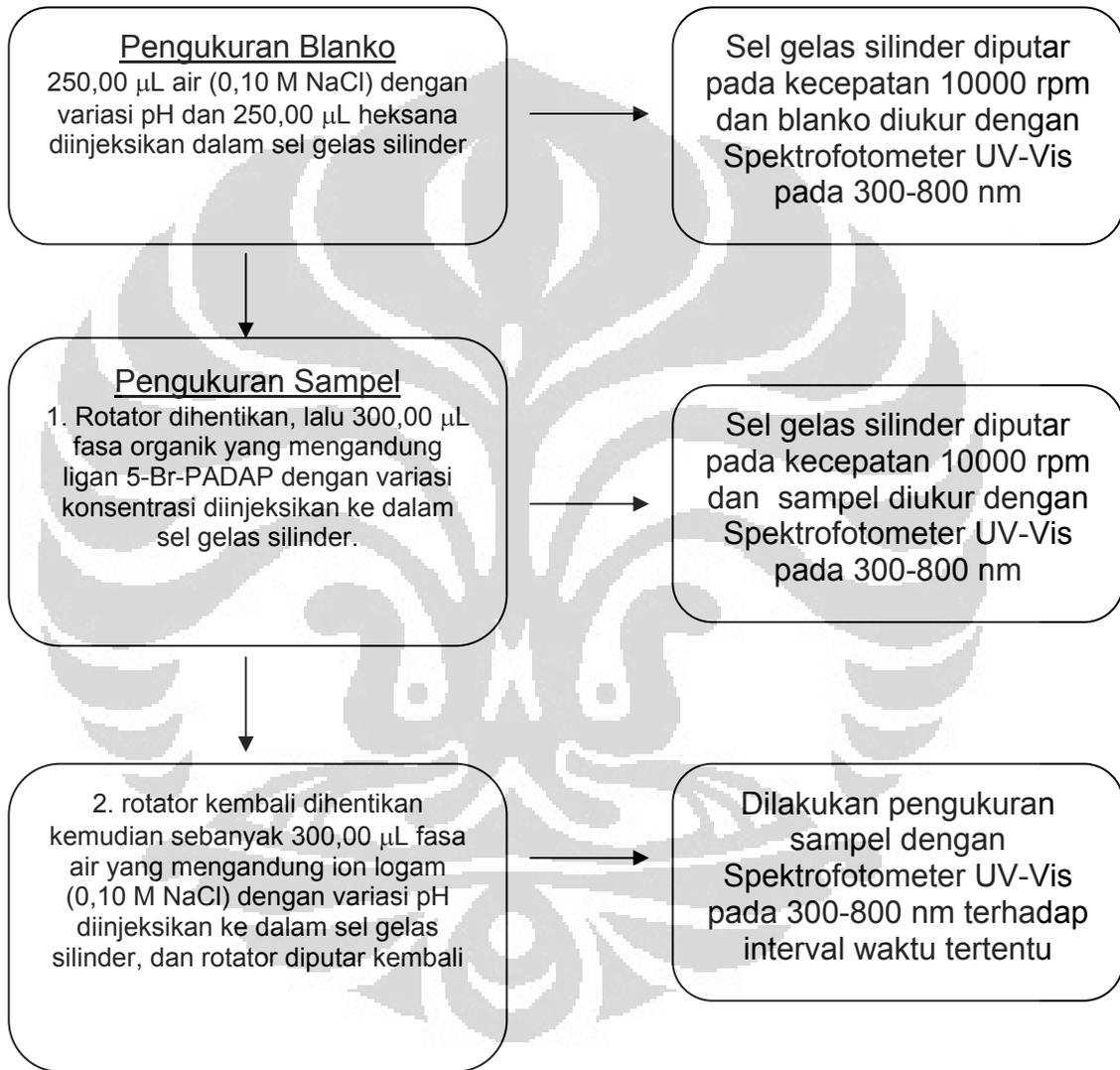
2. Penentuan Molar Rasio Logam M(II) : Ligan 5-Br-PADAP dalam etanol 50%

3. Metoda *Batch*



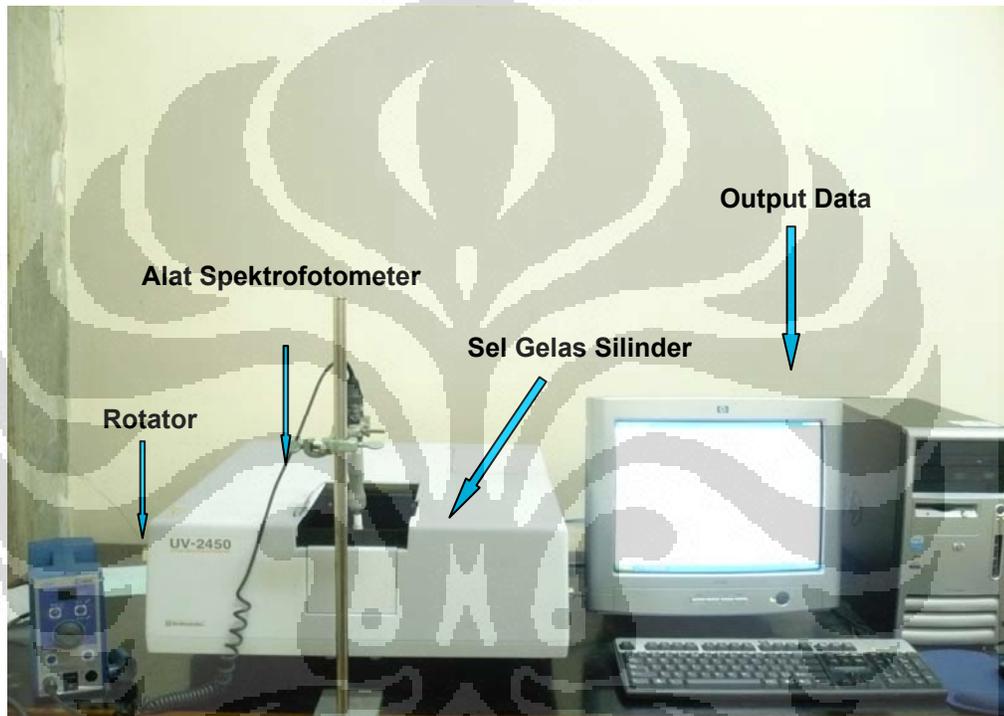
4. Metode *Centrifugal Liquid Membrane* (CLM)

Pembentukan Kompleks M(II) – 5-Br-PADAP



Lampiran 2

Peralatan untuk metode *centrifugal liquid membrane* (CLM) yang dihubungkan pada Spektrofotometer UV-Vis



Lampiran 3

3.1 Nilai absorbansi maksimum kompleks Co(II) – 5-Br-PADAP terhadap variasi perbandingan molar ligan : logam

No	[Co(II)] (M)	[HL] (M)	[HL]/[Co(II)]	Absorbansi ($\lambda = 586\text{nm}$)
1	$1,00 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-6}$	0,40	$0,76 \times 10^{-1}$
2	$1,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-6}$	0,60	$1,16 \times 10^{-1}$
3	$1,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-6}$	0,80	$1,55 \times 10^{-1}$
4	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	1,00	$1,97 \times 10^{-1}$
5	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	1,50	$2,74 \times 10^{-1}$
6	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$	2,00	$3,50 \times 10^{-1}$
7	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	2,50	$3,60 \times 10^{-1}$
8	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$	3,00	$3,40 \times 10^{-1}$

3.2 Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II) – 5-Br-PADAP terhadap variasi perbandingan molar ligan : logam

No	[Ni(II)] (M)	[HL] (M)	[HL]/[Ni(II)]	Absorbansi ($\lambda = 556\text{nm}$)
1	$1,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-6}$	0,60	$1,46 \times 10^{-1}$
2	$1,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-6}$	0,80	$2,06 \times 10^{-1}$
3	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	1,00	$2,53 \times 10^{-1}$
4	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	1,50	$3,68 \times 10^{-1}$
5	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$	2,00	$4,90 \times 10^{-1}$
6	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	2,50	$4,80 \times 10^{-1}$
7	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$	3,00	$4,70 \times 10^{-1}$

3.3 Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II) – 5-Br-PADAP terhadap variasi perbandingan molar ligan : logam

No	[Zn(II)] (M)	[HL] (M)	[HL]/[Zn(II)]	Absorbansi ($\lambda = 515\text{nm}$)
1	$1,00 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-6}$	0,60	$0,53 \times 10^{-1}$
2	$1,00 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-6}$	0,80	$0,70 \times 10^{-1}$
3	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	1,00	$0,85 \times 10^{-1}$
4	$1,00 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-5}$	1,50	$1,24 \times 10^{-1}$
5	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$	2,00	$1,86 \times 10^{-1}$
6	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	2,50	$1,77 \times 10^{-1}$
7	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-5}$	3,00	$2,06 \times 10^{-1}$

3.4 Nilai absorbansi maksimum kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP terhadap variasi waktu pengocokan

Waktu (menit)	Abs ($\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$)
5	0,162601957
10	0,170811072
15	0,171230363
20	0,182251558
25	0,179876857

3.5 Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP terhadap variasi waktu pengocokan

Waktu (menit)	Abs ($\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$)
5	0,155975124
10	0,136905473
15	0,193283582
20	0,144731343
25	0,144855721

3.6 Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP terhadap variasi waktu pengocokan

Waktu (menit)	Abs ($\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$)
15	0,026348259
30	0,047691542
40	0,043014925
45	0,045666667
50	0,045865672

3.7 Nilai absorbansi maksimum kompleks Co(II) - 5-Br-PADAP terhadap variasi pH (penentuan pH optimum)

pH	Abs ($\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$)
3,20	0,139522264
4,09	0,135179836
4,54	0,139690253
5,23	0,178656857
6,23	0,15942523

3.8 Nilai absorbansi maksimum kompleks Ni(II) - 5-Br-PADAP terhadap variasi pH (penentuan pH optimum)

pH	Abs ($\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$)
3,20	0,079562189
4,12	0,159955224
4,54	0,180676617
5,23	0,187074627
6,23	0,127706468

3.9 Nilai absorbansi maksimum kompleks Zn(II) - 5-Br-PADAP terhadap variasi pH (penentuan pH optimum)

pH	Abs ($\lambda_{\text{maks}} = 548\text{nm}$)
3,23	0,002179104
3,91	0,014258706
4,53	0,013905473
5,23	0,030950249
6,23	0,026880597

3.10 Perbandingan nilai absorbansi kompleks CoL_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$ terhadap variasi konsentrasi HL

[HL] (M)	A CoL_2 ($\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$)
0	0
$9,28 \times 10^{-7}$	$2,86 \times 10^{-2}$
$2,23 \times 10^{-6}$	$5,84 \times 10^{-2}$
$5,32 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-1}$
$5,76 \times 10^{-6}$	$5,56 \times 10^{-1}$
$2,07 \times 10^{-5}$	$4,01 \times 10^{-1}$
$3,51 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-1}$

3.11 Perbandingan nilai absorbansi kompleks NiL_2 pada $\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$ terhadap variasi konsentrasi CoL_2

[CoL_2] (M)	A CoL_2 ($\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$)
0	0
$4,68 \times 10^{-7}$	$2,86 \times 10^{-2}$
$1,15 \times 10^{-6}$	$5,84 \times 10^{-2}$
$2,66 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-1}$

3.12 Perbandingan nilai absorbansi kompleks NiL₂ pada $\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$ terhadap variasi konsentrasi HL

[HL] (M)	A NiL ₂ ($\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$)
0	0
$2,44 \times 10^{-7}$	$3,13 \times 10^{-2}$
$4,94 \times 10^{-6}$	$4,96 \times 10^{-2}$
$9,38 \times 10^{-6}$	$1,53 \times 10^{-1}$
$9,97 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-1}$
$3,76 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-1}$

3.13 Perbandingan nilai absorbansi kompleks NiL₂ pada $\lambda_{\text{maks}} = 508 \text{ nm}$ terhadap variasi konsentrasi kompleks NiL₂

[NiL ₂] (M)	A NiL ₂ ($\lambda_{\text{maks}} = 586 \text{ nm}$)
0	0
$1,22 \times 10^{-6}$	$3,13 \times 10^{-2}$
$2,47 \times 10^{-6}$	$4,96 \times 10^{-2}$
$4,69 \times 10^{-6}$	$1,53 \times 10^{-1}$

3.14 Perbandingan nilai absorbansi kompleks ZnL₂ pada $\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$ terhadap variasi konsentrasi HL

[HL] (M)	A ZnL ₂ ($\lambda_{\text{maks}} = 548 \text{ nm}$)
0	0
$2,77 \times 10^{-6}$	$5,18 \times 10^{-3}$
$5,55 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-2}$
$1,22 \times 10^{-5}$	$2,13 \times 10^{-2}$
$1,94 \times 10^{-5}$	$2,82 \times 10^{-2}$
$2,48 \times 10^{-5}$	$4,18 \times 10^{-2}$

3.15 Perbandingan nilai absorbansi kompleks ZnL_2 pada $\lambda_{maks} = 548 \text{ nm}$ terhadap variasi konsentrasi ZnL_2

[HL] (M)	A ZnL_2 ($\lambda_{maks} = 548 \text{ nm}$)
0	0
$1,38 \times 10^{-6}$	$5,18 \times 10^{-3}$
$2,77 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-2}$
$6,10 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-2}$
$9,70 \times 10^{-6}$	$2,82 \times 10^{-2}$
$1,42 \times 10^{-5}$	$4,18 \times 10^{-2}$

3.16 Perbandingan nilai absorbansi HL dan kompleks CoL_2 ($\lambda_{maks} = 574 \text{ nm}$) terhadap waktu

Waktu (det)	HL ($\lambda_{maks} = 451 \text{ nm}$)	CoL_2 ($\lambda_{maks} = 574 \text{ nm}$)
0	0,1127	0
10	0,0979	0,03217
60	0,092689	0,04313
120	0,0879	0,0579
180	0,08544	0,06696
240	0,0822	0,07029
360	0,07695	0,07411
480	0,07411	0,07458
600	0,0688	0,0750
720	0,0655	0,0755
840	0,06315	0,0756
960	0,0602	0,0764
1080	0,0574	0,0764

3.17 Perubahan λ_{maks} dari spektra absorpsi kompleks CoL_2 terhadap waktu

Waktu (detik)	$\lambda_{\text{maks}} \text{ CoL}_2$
10	574
60	574
120	574
180	580
240	580
360	633
480	633
600	633
720	633
840	633
960	633

3.18 Perbandingan nilai absorbansi HL dan kompleks NiL_2 ($\lambda_{\text{maks}} = 550 \text{ nm}$) terhadap waktu

Waktu (det)	HL ($\lambda_{\text{maks}} = 451 \text{ nm}$)	NiL_2 ($\lambda_{\text{maks}} = 550 \text{ nm}$)
0	0,0502	0
10	0,03837	0,01539
60	0,0354	0,020957
120	0,0324	0,03058
180	0,03179	0,036511
240	0,03169	0,03985
360	0,03022	0,04244
480	0,02984	0,04355
600	0,02975	0,04467
720	0,02975	0,04467
840	0,02974	0,04467

3.19 Perbandingan laju awal reaksi dan variasi konsentrasi Co(II)

[Co(II)] (M)	v^0 (M s ⁻¹)
0	0
$5,45 \times 10^{-4}$	$5,49 \times 10^{-8}$
$1,09 \times 10^{-3}$	$6,97 \times 10^{-8}$
$2,19 \times 10^{-3}$	$8,00 \times 10^{-8}$
$3,27 \times 10^{-3}$	$8,39 \times 10^{-8}$
$4,36 \times 10^{-3}$	$9,29 \times 10^{-8}$

3.20 Perbandingan laju awal reaksi dan variasi konsentrasi Ni(II)

[Ni(II)] (M)	v^0 (M s ⁻¹)
0	0
$5,45 \times 10^{-4}$	$9,84 \times 10^{-8}$
$2,18 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-7}$
$3,27 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^{-7}$
$4,36 \times 10^{-3}$	$2,16 \times 10^{-7}$
$5,45 \times 10^{-3}$	$2,23 \times 10^{-7}$

3.21 Perbandingan laju awal reaksi pembentukan kompleks CoL₂ dan variasi konsentrasi ligan pada antarmuka

[HL], S _i /V _a (M)	v^0 (M s ⁻¹)
0	0
$1,37 \times 10^{-7}$	$2,42 \times 10^{-8}$
$2,77 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^{-8}$
$4,37 \times 10^{-7}$	$4,79 \times 10^{-8}$
$5,68 \times 10^{-7}$	$7,27 \times 10^{-8}$
$6,43 \times 10^{-7}$	$8,00 \times 10^{-8}$

3.22 Perbandingan laju awal reaksi pembentukan kompleks NiL_2 dan variasi konsentrasi ligan pada antarmuka

$[\text{HL}]_i \text{ S}_i/V_a$ (M)	v^0 (M s^{-1})
0	0
$1,37 \times 10^{-7}$	$5,14 \times 10^{-8}$
$2,77 \times 10^{-7}$	$7,86 \times 10^{-8}$
$4,37 \times 10^{-7}$	$9,74 \times 10^{-8}$
$5,68 \times 10^{-7}$	$1,02 \times 10^{-7}$
$6,43 \times 10^{-7}$	$1,40 \times 10^{-7}$

3.23 Perbandingan $\log v^0$ dan variasi pH pada pembentukan kompleks CoL_2

pH	$\text{Log } v^0$
3,05	-6,93
4,05	-6,51
4,56	-6,36
5,23	-6,09
5,95	-6,02

3.24 Perbandingan $\log v^0$ dan variasi pH pada pembentukan kompleks NiL_2

pH	$\text{Log } v^0$
3,05	-6,30
4,05	-6,22
4,65	-6,07
5,23	-6,00
5,95	-5,89