**Modul 1.7** **Percobaan Komposisi Kompleks Tembaga(II) dengan Asam Sulfosalisilat dan Penentuan Konstanta Stabilitas**

1. **Tujuan**
2. Memahami metode dasar untuk penentuan konstanta stabilitas kompleks.
3. Memahami faktor-faktor dasar yang memengaruhi ketepatan penentuan konstanta stabilitas kompleks.
4. Menguasai kembali keterampilan dalam pembuatan dan standarisasi larutan.
5. Menguasai kembali prinsip dan penggunaan instrumen dasar seperti asidimeter dan spektrofotometer
6. **Teori Dasar**
7. Overview

Kompleks memiliki berbagai macam aplikasi dalam industri kimia, industri energi atom, industri material semikonduktor, industri farmasi, hidrometalurgi, industri pelapisan listrik (electroplating), industri kulit, industri ringan, dan juga dalam analisis kimia. Saat ini, kimia koordinasi telah melampaui ruang lingkup kimia anorganik, saling berinteraksi dengan disiplin ilmu lain, membentuk sejumlah disiplin ilmu baru yang bersifat lintas bidang dan penuh vitalitas, sehingga menjadi salah satu bidang paling aktif dalam ilmu kimia kontemporer.

Sebagai ukuran kestabilan kompleks, konstanta stabilitas kompleks memiliki arti penting dalam memahami pembentukan dan struktur kompleks, serta sifat atom pusat dan ligannya. Konstanta stabilitas juga sangat diperlukan untuk penerapan praktis kompleks.

Penentuan konstanta stabilitas kompleks dilakukan melalui serangkaian data eksperimen yang kemudian diproses dengan perlakuan matematis yang sesuai untuk memperoleh nilai konstanta stabilitas. Puluhan metode telah dilaporkan untuk penentuan konstanta stabilitas ion koordinasi (lihat Tabel 1).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **No.** | **Metode Eksperimen** | **Metode Pengolahan Data** |
| 1 | Asidometri | Potensiometri pH |
| 2 | Spektrofotometri | metode perubahan kontinu (metode seri ekimolar, metode progresi perbandingan konsentrasi) |
| 3 | Spektrofotometri | metode sesuai larutan |
| 4 | Elektroda selektif kation | Potensiometri pM |
| 5 | Sel konsentrasi | Potensiometri pM |
| 6 | Polarografi | Potensiometri pM |
| 7 | Ekstraksi pelarut | Metode distribusi |
| 8 | Kelarutan | Metode distribusi |
| 9 | Pertukaran ion | Metode distribusi |

Spektrofotometri merupakan salah satu cara utama untuk mempelajari komposisi, stabilitas, dan mekanisme reaksi kompleks dalam larutan. Penerapan metode ini menempati posisi kedua setelah metode potensiometri, dan ketelitian konstanta yang diukur juga berada di urutan kedua setelah metode potensiometri.

Dalam percobaan ini, ditentukan komposisi dan konstanta stabilitas kompleks yang terbentuk antara ion Cu²⁺ dan asam sulfosalisilat (HO₃SC₆H₃(OH)CO₂H, disimbolkan dengan H₃R). Ion Cu²⁺ dan asam sulfosalisilat membentuk kompleks 1:1 pada pH sekitar 5 dengan larutan berwarna hijau terang; pada pH di atas 8,5 terbentuk kompleks 1:2 dengan larutan berwarna hijau tua.

Pada percobaan ini, pH larutan dikontrol pada 4,5–5,0, dan cahaya monokromatik dengan panjang gelombang 440 nm dipilih sebagai cahaya datang untuk pengukuran. Dalam kondisi ini, asam sulfosalisilat tidak menyerap cahaya, serapan Cu²⁺ juga dapat diabaikan, sedangkan kompleks yang terbentuk menunjukkan adanya serapan.

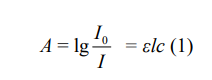
Komposisi dan konstanta stabilisasi kompleks ditentukan secara spektrofotometri, dengan metode yang umum digunakan antara lain metode variasi kontinu, metode seri ekimolar, dan metode pergeseran kesetimbangan. Dalam percobaan ini digunakan metode seri molar.

1. Prinsip Perhitungan

**(1) Hubungan antara konsentrasi kompleks dan absorbansi**

Ketika seberkas cahaya monokromatik dengan panjang gelombang tertentu melewati larutan homogen dari suatu zat berwarna dengan ketebalan tertentu, sebagian cahaya akan diserap oleh larutan berwarna, sebagian akan diteruskan melalui larutan, dan sebagian lagi akan dipantulkan oleh permukaan wadah larutan. Oleh karena itu, intensitas cahaya yang melewati larutan (cahaya transmisi, *It*) menjadi lebih lemah dibandingkan intensitas cahaya datang mula-mula (*I₀*) (Gambar 1).

Menurut hukum Lambert-Beer, tingkat penyerapan cahaya oleh suatu zat berwarna dalam larutan (absorbansi, *A*) sebanding dengan ketebalan lapisan larutan (*l*) dan konsentrasi zat berwarna tersebut (*c*):



dengan keterangan:

* ε adalah konstanta proporsionalitas, disebut koefisien serapan molar. Nilai ini merupakan konstanta karakteristik dari setiap zat berwarna.
* l adalah ketebalan lapisan larutan, sama dengan panjang lintasan cahaya pada kuvet.
* c adalah konsentrasi zat terkoordinasi, dengan satuan mol·L⁻¹.

Dari persamaan (1) dapat dilihat bahwa jika ketebalan lapisan larutan (*l*) tetap, maka absorbansi hanya sebanding dengan konsentrasi zat berwarna.

Jika baik ion pusat *M* maupun ligan *L* tidak berwarna dalam larutan (tidak menyerap cahaya pada panjang gelombang yang digunakan), sedangkan kompleks yang terbentuk *MLₙ* (muatan diabaikan) berwarna, serta hanya kompleks ini yang terbentuk dalam kondisi tertentu, maka absorbansi larutan akan sebanding dengan konsentrasi kompleks. Dengan kondisi tersebut, komposisi dan konstanta stabilisasi kompleks dapat ditentukan dari nilai absorbansi yang terukur.

**Keterangan simbol:**

1. *M* — ion logam; *Tₘ* — konsentrasi total ion logam; [M] — konsentrasi kesetimbangan ion logam bebas.
2. *L* — ligan; *Tₗ* — konsentrasi total ligan; [L] — konsentrasi kesetimbangan ligan bebas.
3. *MLₙ* — kompleks tingkat ke-n; [MLₙ] — konsentrasi kesetimbangan kompleks tingkat ke-n.
4. *A* — absorbansi larutan; ε — koefisien serapan molar; *l* — panjang lintasan kuvet (cm).

Sehingga, menurut hukum Lambert-Beer:



**(2) Metode Penentuan Komposisi Kompleks**

Mula-mula dibuat serangkaian larutan ekimolar dengan ciri-ciri sebagai berikut: jumlah mol ion logam (M) dan ligan (L) dalam suatu larutan adalah konstan, yaitu *nM + nL* konstan, sementara fraksi mol keduanya bervariasi secara kontinu.

Cara membuat larutan seri ekimolar cukup sederhana: larutan ion logam dengan konsentrasi awal yang sama dan larutan ligan dicampurkan dalam berbagai volume, kemudian diencerkan dengan air suling hingga volume tetap.

Selanjutnya, absorbansi dari seri larutan ekimolar tersebut diukur pada panjang gelombang karakteristik (440 nm) dan diplotkan dalam grafik absorbansi–komposisi koordinator (lihat Gambar 2). Sumbu vertikal grafik adalah absorbansi *A*; ujung kiri sumbu horizontal menunjukkan konsentrasi maksimum ion logam (*Tₘ*) yang berkurang dari kiri ke kanan; ujung kanan sumbu horizontal menunjukkan konsentrasi maksimum ligan (*Tₗ*) yang berkurang dari kanan ke kiri. Namun pada setiap titik, nilai *Tₘ + Tₗ* selalu sama.

Kurva pada grafik tampak membentuk sebuah puncak. Pada kedua sisi puncak digambar dua garis singgung terhadap kurva, yang berpotongan di titik B. Dari titik B ditarik garis tegak lurus ke sumbu horizontal; garis ini memotong kurva di titik C, dan memotong sumbu horizontal di titik D. Untuk reaksi ligan:

M +nL→MLn​

titik B, C, dan D memiliki arti sebagai berikut:

* **Titik B**: ordinat vertikalnya (*A₁*) adalah absorbansi larutan jika diasumsikan kompleks sama sekali tidak terdisosiasi, disebut nilai teoritis absorbansi.
* **Titik C**: ordinat vertikalnya (*A₂*) adalah absorbansi aktual dari kompleks, disebut nilai eksperimen absorbansi (puncak kurva eksperimen). Jelas bahwa *A₂ < A₁*, sebab dalam larutan kompleks tidak mungkin sepenuhnya tidak terdisosiasi.
* **Titik D**: absis horizontalnya, yaitu perbandingan *Tₗ/Tₘ*, merupakan nilai bilangan koordinasi *n*.

Sebagai contoh:

* Jika pada seri larutan campuran titik B yang sesuai dengan absorbansi maksimum memiliki koordinat *Tₗ = 0,5* dan *Tₘ = 0,5*, maka perbandingan jumlah L dan M dalam larutan tersebut adalah 1:1. Dengan demikian, komposisi kompleks adalah 1:1, yaitu kompleks *ML*.
* Dari grafik terlihat, pada semua larutan di sisi kiri nilai ekstrem C, ion M berlebih, sehingga jumlah kompleks *ML* yang terbentuk ditentukan oleh L. Karena *Tₗ* lebih kecil dari 0,5, konsentrasi kompleks *ML* yang terbentuk juga lebih kecil dibandingkan pada titik ekstrem C, sehingga absorbansi lebih kecil dari *A₂*.
* Pada semua larutan di sisi kanan nilai ekstrem C, ligan L berlebih, sehingga jumlah kompleks ditentukan oleh ion M. Karena *Tₘ* lebih kecil dari 0,5, konsentrasi *ML* yang terbentuk juga lebih kecil daripada pada titik ekstrem C.

Dengan demikian, konsentrasi maksimum kompleks dan karenanya absorbansi maksimum—hanya dijumpai pada larutan dengan *Tₗ = Tₘ = 0,5*, yaitu komposisi larutan (M:L) sesuai dengan komposisi kompleks.

Sebagai contoh lain, jika koordinat horizontal titik B adalah *Tₗ ≈ 0,667* dan *Tₘ ≈ 0,333*, maka perbandingan mol L terhadap M adalah 2:1. Dengan demikian, komposisi kompleks adalah 2:1, yaitu terbentuk kompleks *ML₂*.

Berdasarkan persamaan koordinasi di atas,

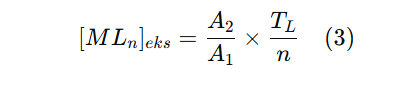


Jika komposisi *n* dari kompleks telah ditentukan, maka yang diperlukan hanya konsentrasi kesetimbangan [MLₙ], [M], dan [L] dari masing-masing spesies. Dengan mensubstitusikan nilai-nilai tersebut ke dalam persamaan di atas, maka diperoleh βₙ, yaitu nilai *Kfθ*

* 1. **[MLₙ] nilai eksperimen**

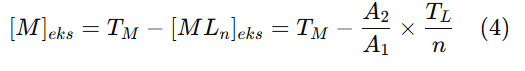
Seperti disebutkan sebelumnya, [MLn]teo sesuai dengan *A₁* (titik B), dan [Mn]eks sesuai dengan *A₂* (titik C).

Diketahui bahwa pada titik D, TL/TM=n, sehingga TM=TL/n.



* 1. **Konsentrasi ion logam bebas (nilai eksperimen) – penentuan [M]eks[M]\_{eks}[M]eks​**

Karena hanya satu kompleks yang terbentuk dalam kondisi percobaan, maka:

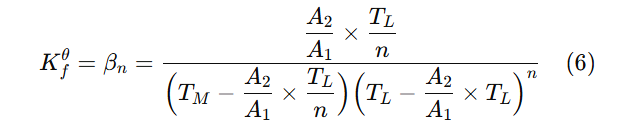
****

* 1. **Konsentrasi ligan bebas (nilai eksperimen) – penentuan [L]eks[L]\_{eks}[L]eks​**

****

* 1. **Konstanta stabilisasi kumulatif kompleks**

Dengan mensubstitusikan persamaan (3), (4), dan (5) ke dalam persamaan (2), diperoleh:



Konstanta stabilisasi kumulatif dari kompleks (yaitu konstanta stabilisasi KfθK\_f^\thetaKfθ​) dapat dihitung dari persamaan (6).

**(4) Diskusi**  
**Keuntungan metode ini:** memungkinkan untuk menentukan komposisi kompleks (angka koordinasi *n*) dan konstanta stabilisasinya KfθK\_f^\thetaKfθ​. Metode ini bersifat intuitif dan sederhana.

**Kelemahan metode ini:**

1. Mensyaratkan bahwa dalam kondisi tertentu hanya ada satu kompleks yang terbentuk, atau konsentrasi kompleks lain dapat diabaikan.
2. Mensyaratkan bahwa stabilitas kompleks yang diukur tidak boleh terlalu rendah, artinya harus memiliki konstanta stabilitas yang cukup tinggi. Jika tidak, puncak kurva dalam hubungan serapan–komposisi kompleks akan terlalu datar (karena konstanta stabilitas rendah membuat kompleks cepat mencapai kesetimbangan disosiasi, sehingga [MLn][MLn][MLn​] terlalu kecil, serapan rendah), dan sulit untuk menentukan letak puncaknya (garis singgung rawan kesalahan). Namun stabilitas juga tidak boleh terlalu tinggi, jika tidak maka A1≈A2, sehingga perhitungan menjadi tidak mungkin dilakukan.
3. Alat dan Bahan

**Alat:** spektrofotometer, pH meter, labu ukur (50 mL), gelas beker (50 mL), buret asam (50 mL), pengaduk magnetik.

**Bahan:** Cu(NO₃)₂ (0,05 mol·L⁻¹), asam sulfosalisilat (0,05 mol·L⁻¹), NaOH (0,05 mol·L⁻¹; 1,0 mol·L⁻¹), KNO₃ (0,1 mol·L⁻¹), HNO₃ (0,01 mol·L⁻¹).

1. Cara Kerja

**Persiapan larutan campuran**

Siapkan campuran larutan tembaga nitrat 0,05 mol·L⁻¹ dan larutan asam sulfosalisilat 0,05 mol·L⁻¹ dengan metode seri ekimolar dalam tiga belas gelas beker 50 mL (diberi nomor 1 sampai 13) sesuai perbandingan volume yang tercantum pada Tabel 1. Gunakan buret untuk mengukur larutan.

 **Pengaturan pH**

Ukur pH masing-masing campuran dengan pH meter/asidimeter. Di bawah pengadukan menggunakan pengaduk magnetik, tambahkan larutan NaOH 1 mol·L⁻¹ secara perlahan hingga pH mencapai sekitar 4. Selanjutnya, gunakan larutan NaOH 0,05 mol·L⁻¹ untuk menyesuaikan pH hingga 4,5 (pada saat ini, warna larutan menjadi hijau kekuningan dan tidak boleh ada endapan. Jika terdapat endapan, berarti pH terlalu tinggi sehingga ion Cu²⁺ mengalami hidrolisis, dan harus dikoreksi kembali dengan larutan asam nitrat 0,01 mol·L⁻¹). Volume total larutan tidak boleh melebihi 50 mL.

 **Pemindahan ke labu ukur**

Larutan yang telah disesuaikan pH-nya dipindahkan ke dalam labu ukur bersih 50 mL yang sudah diberi nomor. Encerkan sampai tanda batas dengan larutan KNO₃ 0,1 mol·L⁻¹ pada pH 5, lalu kocok hingga homogen.

 **Pengukuran absorbansi**

Ukur absorbansi (A) masing-masing larutan campuran menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 440 nm.

1. **Hasil dan Analisis**

Suhu Ruang : …oC

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Nomor Larutan** | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** | **9** | **10** | **11** | **12** | **13** |
| Volume larutan asam sulfosalisilat **VL** / mL | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 |
| Volume larutan tembaga nitrat **Vₘ** / mL | 24 | 22 | 20 | 18 | 16 | 14 | 12 | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| **TL** = 0,05 (VL / 50,00) mol·L⁻¹ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| **Tₘ** = 0,05 (Vₘ / 50,00) / mol·L⁻¹ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Nilai absorbansi larutan **A** |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Sebuah plot **A–Tₗ** dibuat dengan absorbansi **A** sebagai koordinat vertikal dan konsentrasi total ligan **Tₗ** sebagai koordinat horizontal untuk menentukan jumlah ligan **n** dari kompleks **CuLₙ** serta konstanta stabilitas kompleks **KfƟ**. Komposisi dan konstanta stabilitas kompleks yang dibentuk oleh **Cu²⁺** dengan asam sulfosalisilat dalam literatur digunakan sebagai pembanding untuk menilai ketepatan hasil percobaan ini.

1. **Pencegahan**

Hal hal yang harus diperhatikan

1. Pemilihan larutan blanko harus dilakukan secara tepat.
2. Gunakan satu set kuvet yang sama untuk percobaan yang sama.
3. Volume larutan dalam kuvet kira-kira 2/3 dari total volume kuvet.
4. Hindari memegang sisi kaca kuvet yang halus dengan tangan.
5. Lakukan pembacaan absorbansi sebanyak 2 kali untuk setiap nomor larutan.
6. Saat membaca nilai absorbansi, kuvet harus sejajar dengan sumber cahaya yang masuk.
7. Saat tidak digunakan untuk pengukuran, penutup ruang kolorimeter harus dibuka untuk melindungi baterai fotosensitif.
8. Spektrofotometer harus selalu dijaga dalam kondisi kering.
9. **Pertanyaan**
10. Jika dalam larutan terdapat beberapa kompleks berwarna dengan komposisi yang berbeda pada saat yang sama, apakah komposisi dan konstanta stabilitasnya dapat ditentukan dengan metode percobaan ini?
11. Jika kestabilan kompleks yang diukur terlalu rendah atau terlalu tinggi, apakah hal tersebut berpengaruh terhadap hasilnya?