

**Sintesis dan karakterisasi kompleks triaquatrisulfisoksazolkobal (II)
sulfat.nhidrat (n = 2, 3 atau 4) dan tertraaquadisulfametathazinkobalt (II)
sulfat.nhidrat (n = 2 atau 3)**

Disusun oleh:

Melin Puspitaningrum

M 0300034

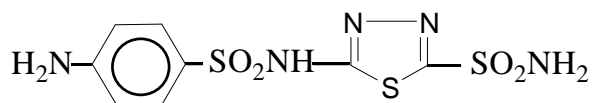
BAB I

P ENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

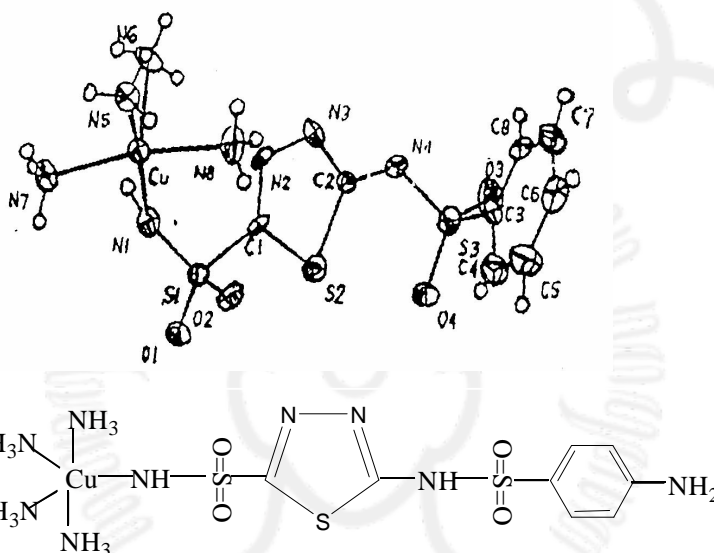
Unsur transisi mempunyai kemampuan untuk membentuk kompleks dengan anion atau molekul netral (Cotton, Wilkinson, and Gauss, 1995 : 641). Kobalt adalah salah satu unsur transisi dengan konfigurasi $[\text{Ar}]d^7$ yang mempunyai tingkat oksidasi +2 dan +3, namun tingkat oksidasi +2 relatif lebih stabil. Kompleks kobalt (II) umumnya membentuk kompleks dengan stereokimia oktahedral, tetrahedral, koordinasi lima dan *square planar* (Cotton and Wilkinson, 1988 : 724 -727). Kobalt berperan sebagai zat penting dalam vitamin B₁₂ yaitu cyanocobalamin dalam pembentukan sel darah merah. Kobalt juga banyak digunakan sebagai pewarna dalam industri keramik dan porselen dan dibidang industri digunakan sebagai katalis reaksi Fischer-Tropsh, proses oxo dan hidroesterifikasi (Lagowski, 1993 : 373).

Sulfonamid merupakan turunan dari p-aminobenzenesulfonamid (sulfanilamid), digunakan secara luas untuk pengobatan infeksi yang disebabkan oleh bakteri. Sulfonamid merupakan senyawa organik yang mengandung rantai $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ (Tjay dan Rahardja, 2002 : 107). Pada kompleks $[\text{Cu}(\text{benzamide})(\text{NH}_3)_4]$, ikatan yang terjadi antara N primer pada benzamide dengan Cu(II), struktur benzamide dan kompleks yang terjadi ditunjukkan oleh Gambar 1 dan Gambar 2 (Alzuet, Casanova, Granda, Rodriguez, 1998: 336).

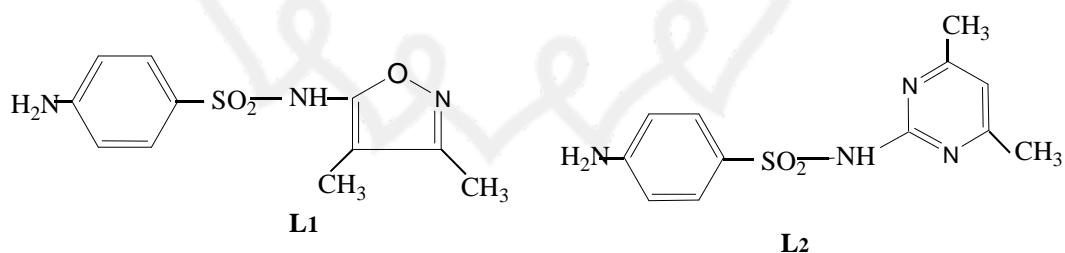


Gambar 1. Struktur Benzamide (Alzuet, et al, 1998 : 336).

Senyawa sulfonamide yang akan digunakan sebagai ligan adalah sulfisoksazol (L_1) dan sulfamethazin (L_2) karena mempunyai struktur yang mirip dengan benzamide seperti ditunjukkan oleh Gambar 3.



Gambar 2. Struktur Kompleks $[Cu(\text{benzamide})(\text{NH}_3)_4]$ (Alzuet et al, 1998:336).



Gambar 3. Struktur sulfisoksazol (L_1) dan sulfamethazin (L_2)

Sulfisoksazol dan sulfamethazin memiliki pasangan elektron bebas yang dapat berperan sebagai donor elektron seperti N, O, dan S yang dapat berkoordinasi dengan ion Co^{2+} membentuk kompleks. Ada beberapa

kemungkinan atom-atom donor elektron untuk berkoordinasi dengan Co(II) seperti N primer, N sekunder, dan N pada rantai siklik 6 dan 5, O pada SO₂, O pada rantai siklik 5.

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Sintesis kompleks dapat dilakukan dengan berbagai cara antara lain merefluks larutan, mencampurkan tanpa pemanasan atau dengan pemanasan. Sintesis kompleks dipengaruhi oleh beberapa hal antara lain suhu, pelarut, dan bahan tambahan lain. Pelarut yang digunakan harus pelarut yang sesuai, karena tidak setiap pelarut dapat digunakan untuk sintesis kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin. Pelarut yang biasa digunakan dalam sintesis kompleks antara lain metanol, etanol, propanol, asetonitril, dan sebagainya.

Kompleks yang terbentuk tergantung dari perbandingan mol logam dan mol ligan yang digunakan, indikasi terbentuknya kompleks dapat diketahui dari pergeseran spektra elektronik logam bebasnya dengan spektra elektronik kompleksnya.

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi ikatan antara ion pusat dan atom donor antara lain efek sterik ligan, kuat lemahnya ligan, keasaman dan kebasaaan logam dan ligan. Sulfisoksazol dan sulfamethazin mempunyai atom donor lebih dari satu, yaitu N primer, N sekunder, N pada rantai siklik 6 dan 5, serta atom O dan S pada SO₂, sehingga memungkinkan ligan – ligan tersebut dapat terkoordinasi pada ion kobalt(II) dengan berbagai kemungkinan. Ketepatan strukturnya bisa diketahui dengan kristalografi sedangkan kemurniannya bisa ditentukan dengan mikroanalisis.

2. Batasan Masalah

Sintesis kompleks dilakukan dengan cara refluks, pelarut yang digunakan untuk sintesis kompleks kobalt(II) dengan ligan sulfisoksazol dan sulfamethazin adalah pelarut yang dapat melarutkan ion Co(II), sulfisoksazol dan sulfamethazin. Pengukuran kadar Co dengan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*). Keberadaan anion sebagai ligan atau sisa asam diketahui dari pengukuran daya

hantar listrik larutan kompleksnya. Adanya H₂O dalam kompleks diidentifikasi dengan DTA (*Differential Thermal Analyzer*).

Gugus fungsi ligan yang terikat pada kobalt(II) diperkirakan dari pergeseran bilangan gelombang spektra infra merah (IR). Sifat magnetik senyawa kompleks ditentukan dengan MSB (*Magnetic Susceptibility Balance*), energi transisi ditentukan dengan UV-Vis (*Ultra Violet –Visible Spectroscopy*). Besarnya potensial oksidasi dan reduksi kompleks ditentukan dengan metode Voltametri. Sistem kristal ditentukan dengan menggunakan difraksi sinar X.

3. Rumusan Masalah

Masalah-masalah yang timbul dapat dirumuskan sebagai berikut :

1. Bagaimana sintesis kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin?
2. Bagaimana perkiraan formula kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin?
3. Bagaimana karakteristik kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin ?

C. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah :

1. Mensintesis kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin.
2. Mengetahui perkiraan formula kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin.
3. Mengkarakterisasi masing-masing kompleks kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin.

D. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang pembentukan kompleks antara kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin dalam obat anti bakteri juga memberikan sumbangan untuk bidang kesehatan tentang interaksi antara kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin.

BAB II

LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Kompleks Kobalt(II)

Kompleks terbentuk jika suatu atom atau ion logam biasanya logam transisi dengan ikatan tertentu terikat pada gugusan molekul netral atau anion. Atom atau ion logam tersebut dinamakan atom atau ion pusat, sedangkan atom atau molekul yang mengelilinginya disebut ligan. Ligan bertindak sebagai donor elektron bebas sedang atom atau ion pusat sebagai penerima elektron (Cotton and Wilkinson, 1995 : 226).

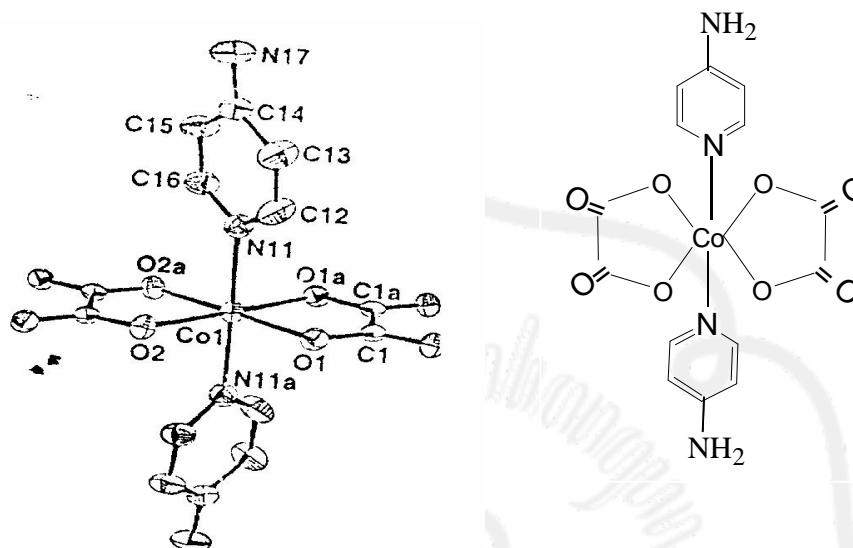
Kobalt merupakan logam transisi golongan VIII B, terletak pada periode keempat dalam tabel sistem periodik unsur berwarna abu-abu seperti baja dan bersifat sedikit magnetis, titik lebur 1490°C , nomor atom 27 dan massa atom 58,9332 g/mol (Greenwood and Earnshaw, 1984: 1294). Kobalt mudah melarut dalam asam-asam mineral encer. Kobalt mempunyai bilangan koordinasi +2 dan +3, bilangan koordinasi +2 relatif lebih stabil (Cotton and Wilkinson, 1988 : 727).

Logam membentuk ikatan dengan molekul netral atau anion sebanyak bilangan koordinasinya (Rivai, 1990 : 184). Pada umumnya ion pusat merupakan ion logam transisi sedangkan ligan merupakan spesies non logam. Ion logam transisi mempunyai orbital d atau f yang belum terisi penuh elektron sedangkan ligannya memiliki pasangan elektron yang tidak berikatan (*lone pair elektron*). Ikatan senyawa kompleks terbentuk karena pasangan elektron tak berikatan didonasikan pada orbital d atau f yang belum terisi penuh elektron. Ikatan yang terjadi adalah ikatan kovalen koordinasi (Cotton, et al, 1995 : 226).

Kobalt mempunyai konfigurasi $[\text{Ar}]d^7$, pada kompleks Co(II) kebanyakan terletak pada spin tinggi. Kompleks Co(II) yang paling umum adalah oktahedral atau tetrahedral, namun square planar dan trigonal bipiramid juga ada (Cotton, et al, 295 : 226).

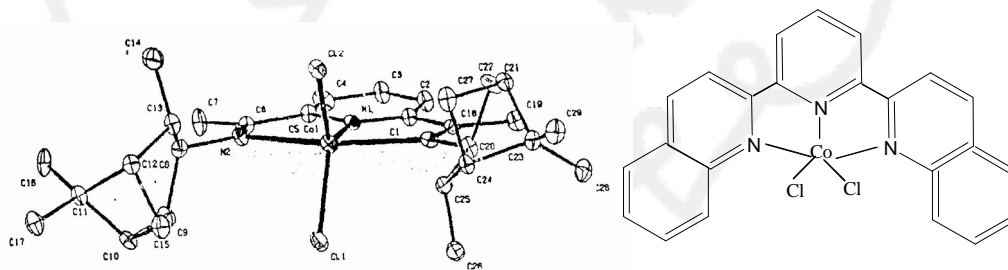
Esther, Fauere, Nuria, Cabeza, Sonia, Pulido, Carretero, Olozabal (2003) melaporkan kompleks $[\text{Co}(1,6,7\text{-trimethylumazine})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ berstruktur

oktahedral begitu juga Castilo, Luque, Roman, Lloret, Julve (2001) melaporkan kompleks $[\text{Co}(\text{oxalatedianion})(4\text{-aminopyridine})_2]$ berbentuk oktahedral seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4.



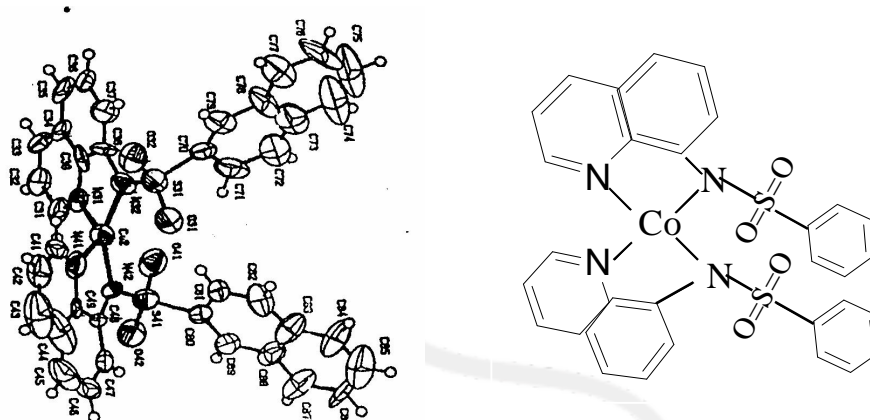
Gambar 4. Struktur kompleks $[\text{Co}(\text{oxalatedianion})(4\text{-aminopyridine})_2]$ (Castilo *et al.*, 2001 : 5526 - 5535).

Shur, Lotscher, Stoeckli, Zelewsky (2002) melaporkan sintesis kompleks $\text{Co}[\text{bis-5,6-caren-terpy}]\text{Cl}_2$ berbentuk trigonal bipiramid seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 5.



Gambar 5. Struktur kompleks $\text{Co}[\text{bis-5,6-caren-terpy}]\text{Cl}_2$ (Shur, *et al.*, 2002 : 17- 24)

Macias, Villa, Gracia, Castineiras, Borrás, Marin (2003) melaporkan pembentukan kompleks $[\text{Cu}(\text{N-quinolin-8-yl-naftalenesulfonamide})]$ dengan ikatan koordinasi tetrahedral yang terjadi antara Cu(II) dengan N sekunder dan N tersier pada siklis seperti ditunjukkan oleh Gambar 6.



Gambar 6. Struktur kompleks [Cu(N-quinolin-8-yl-naftalenesulfonamide)] (Macias, et al, 2003 : 241- 246).

2. Teori Pembentukan Kompleks

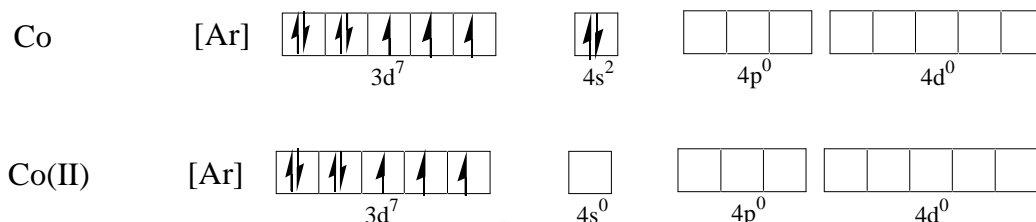
a Teori ikatan valensi

Teori ini membahas orbital atom logam dan ligan yang digunakan untuk berikatan (Lee, 1994 : 202). Berdasarkan teori ikatan valensi, ikatan pada ion kompleks terjadi karena adanya tumpang tindih orbital ligan yang berupa molekul atau ion yang mempunyai pasangan elektron bebas, dengan orbital ikatan logam yang masih kosong. Pauling meramalkan bentuk geometri dari berbagai senyawa atau ion kompleks berdasarkan ikatan hibrida yang terbentuk. Tabel 1 menunjukkan orbital hibrid untuk beberapa konfigurasi geometri (Sharpe, 1992: 463).

Tabel 1. Orbital hibrid beberapa konfigurasi geometri.

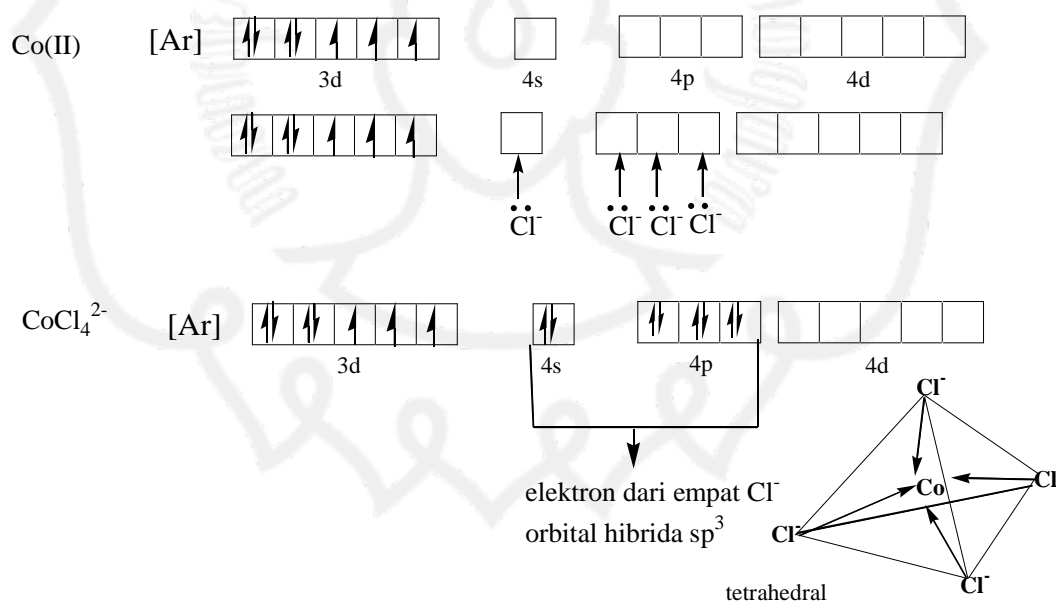
Bilangan Koordinasi	Bentuk Geometri	Konfigurasi orbital	Contoh Kompleks
2	<i>Linier</i>	sp	$Ag[(NH_3)_2]^+$
3	<i>Trigonal planar</i>	sp^2	$[HgI_3]^-$
4	<i>Tetraheral</i>	sp^3	$Ni(CO)_4$
	<i>Square planar</i>	dsp^2	$Ni(CN)_4]^{2-}$
5	<i>Trigonal Bipiramida</i>	dsp^3	$[CuCl_5]^{3-}$
	<i>Square piramida</i>	dsp^3	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
6	<i>Oktahedral</i>	d^2sp^2	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
	<i>Trigonal Prismatic</i>	d^2sp^3	$Mo(S_2C_2Ph_2)_3$

Konfigurasi elektron kobalt adalah $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$, sedangkan konfigurasi elektron kobalt(II) adalah $[\text{Ar}] 3d^7 4s^0$ seperti disajikan pada Gambar 7.



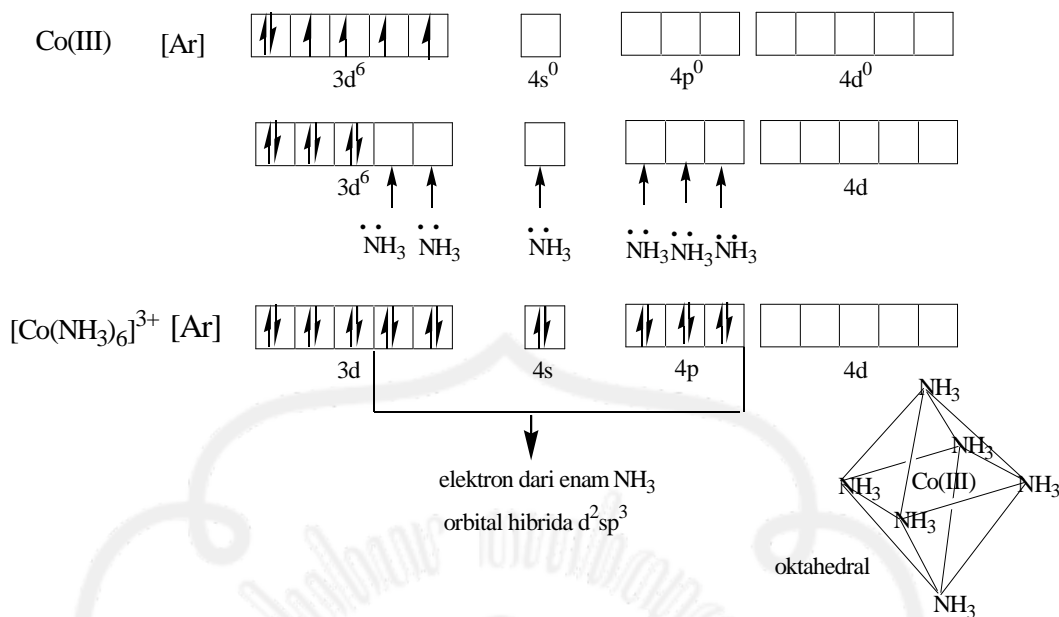
Gambar 7. Konfigurasi elektron kobalt dan kobalt(II)

Kobalt(II) dengan empat ligan Cl^- membentuk kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ berbentuk tetrahedral dan bersifat paramagnetik dengan μ_{eff} sebesar 4,59 BM yang mengindikasikan terdapat tiga elektron yang tidak berpasangan seperti ditunjukkan oleh Gambar 8. Bentuk tetrahedral dapat terjadi karena satu orbital 4s dan tiga orbital 3p mengalami hibridisasi sp^3 .



Gambar 8. Hibridisasi pada ion kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

Kobalt(III) dengan enam ligan NH_3 membentuk kompleks yang bersifat diamagnetik berspin rendah dengan semua elektronnya berpasangan seperti ditunjukkan oleh Gambar 9. Bentuk oktahedral terjadi karena dua orbital d, satu orbital s dan tiga orbital p mengalami hibridisasi d^2sp^3 .



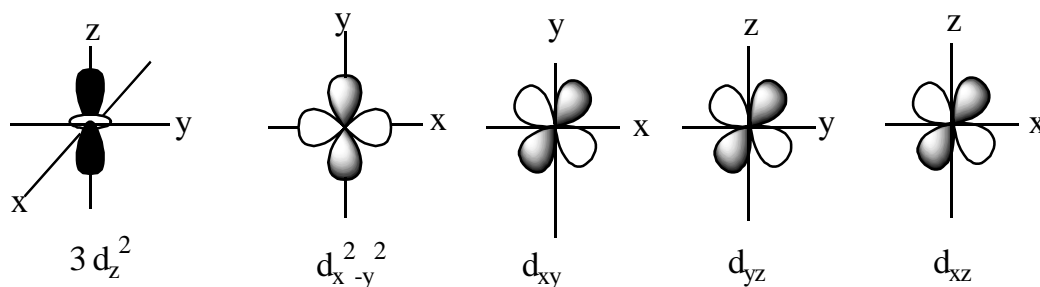
Gambar 9. Hibridisasi ion kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Huheey, *et al.*, 1993: 392)

Teori ikatan valensi memiliki kelemahan yaitu tidak dapat menerangkan warna kompleks yang dihasilkan dan momen magnetik yang berbeda pada temperatur yang bervariasi (Lee, 1994: 202).

b Teori medan kristal

Menurut teori medan kristal, ikatan antara ion kobalt dan ligan adalah ikatan ionik murni. Ikatan ini terjadi karena adanya gaya elektrostatik antara ion kobalt dengan ligan.

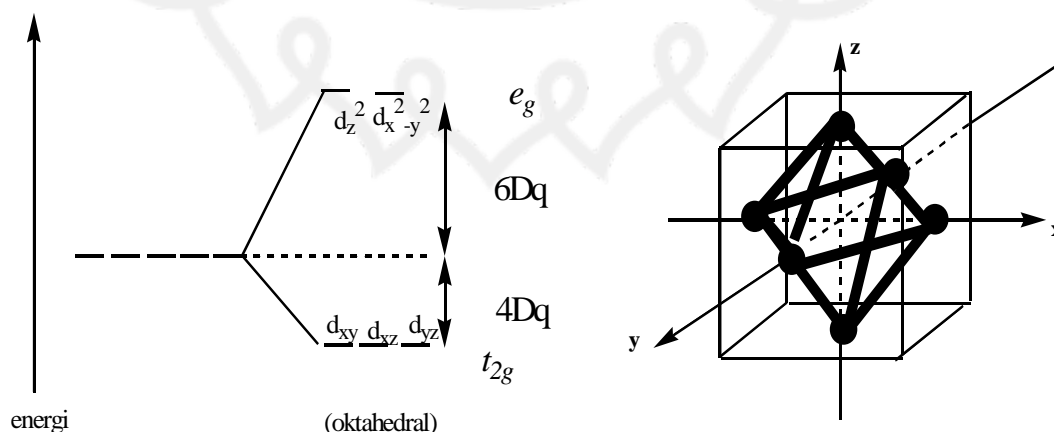
Pada ion kobalt bebas tanpa pengaruh ligan kelima orbital d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$) mempunyai energi yang sama (*terdegenerasi*). Terdapatnya muatan negatif ligan yang ditempatkan disekitar ion kobalt tersebut mengakibatkan orbital akan tetap terdegenerasi tetapi energinya akan meningkat. Hal ini terjadi karena adanya gaya tolak menolak antara medan negatif dari ligan dengan elektron pada ion kobalt (Huheey and Keither, 1993: 395-396). Orbital $d_{x^2-y^2}$ terkonsentrasi sepanjang sumbu x dan y, sedangkan orbital d_z^2 terkonsentrasi sepanjang sumbu z. Ketiga orbital d yang lain yaitu d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} terkonsentrasi sepanjang sumbu x, y, dan z ditunjukkan oleh kontur orbital d oleh Gambar 10.



Gambar 10. Kontur orbital d (Huheey and Keither, 1993: 397- 398).

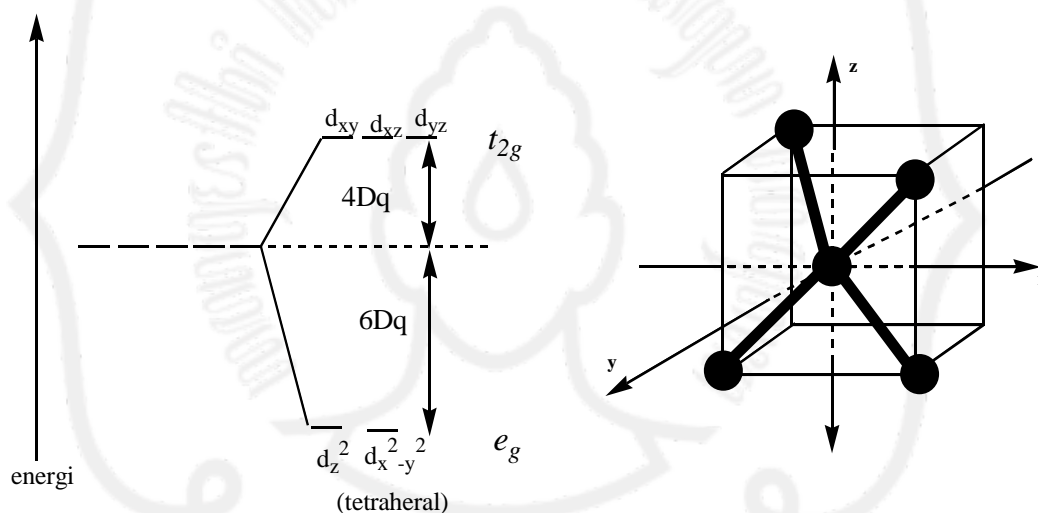
Pada kompleks oktahedral, satu ion pusat sebagai pusat oktahedral dikelilingi oleh enam ligan yang terletak pada sumbu oktahedral dalam bidang kubik seperti ditunjukkan oleh Gambar 11. Orbital d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, yang berada pada sumbu oktahedral mengalami tolakan lebih besar dari pada orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} yang berada diantara sumbu oktahedral karena adanya tolakan dari ligan. Hal ini mengakibatkan pemisahan (*splitting*) orbital d, dimana orbital d_z^2 dan $d_{x^2-y^2}$ (orbital e_g) mengalami kenaikan energi sedangkan orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (orbital t_{2g}) mengalami penurunan energi (Huheey and Keither, 1993 : 397 - 398). Pembelahan orbital d pada kompleks oktahedral ditunjukkan oleh Gambar 11.

Besarnya pemisahan orbital e_g dan t_{2g} dalam kompleks oktahedral disebut Δ_o atau $10 Dq$, yang juga merupakan ukuran kekuatan medan kristal. Orbital e_g mengalami kenaikan tingkat energi sebesar $6 Dq$ dan orbital t_{2g} mengalami penurunan tingkat energi sebesar $4 Dq$.



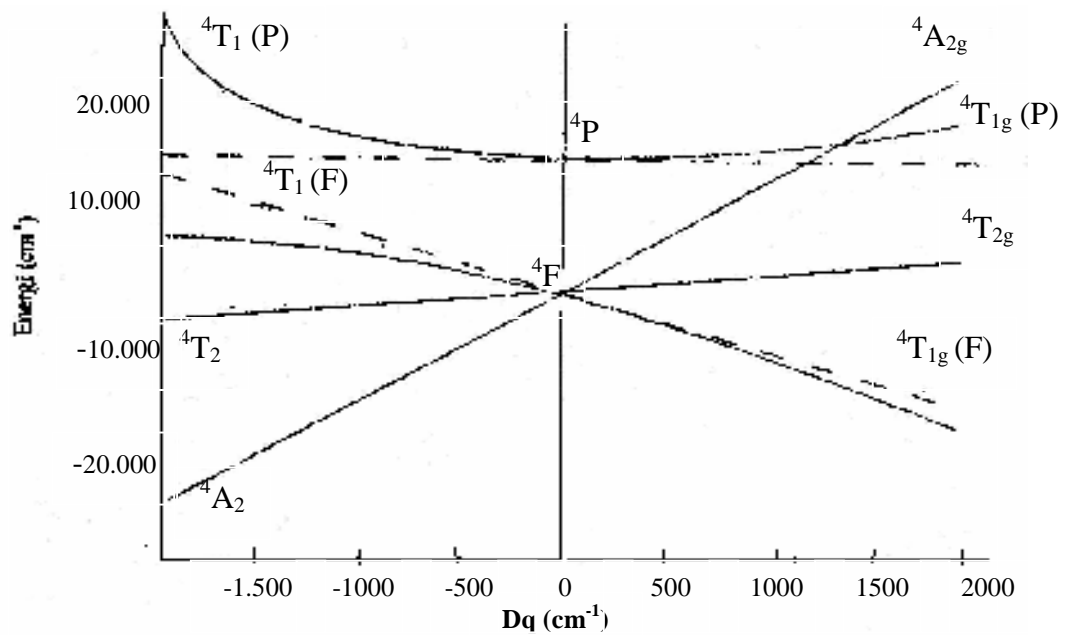
Gambar 11. Diagram pemisahan dan bidang kubik orbital d dalam medan oktahedral (Huheey and Keither, 1993 : 402).

Apabila empat ligan mendekati ion pusat secara tetrahedral, maka arah pendekatan ligan-ligan tersebut tidak searah, baik dengan kelompok orbital t_2 maupun dengan orbital e . Walaupun demikian arah pendekatan ligan menuju ion pusat lebih dekat kepada orbital t_2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) dibanding dengan orbital e ($d_{x^2-y^2}$ dan d_z^2). Medan listrik yang terjadi pada pembentukan kompleks tetrahedral menyebabkan pemisahan orbital pada ion pusat menjadi kelompok orbital t_2 dengan energi yang lebih tinggi dan kelompok orbital e dengan tingkat energi yang lebih rendah. Tingkat energi untuk simetri tetrahedral dan bidang kubik orbital d dalam medan tetrahedral ditunjukkan oleh Gambar 12 (Huheey and Keither, 1993 : 402).



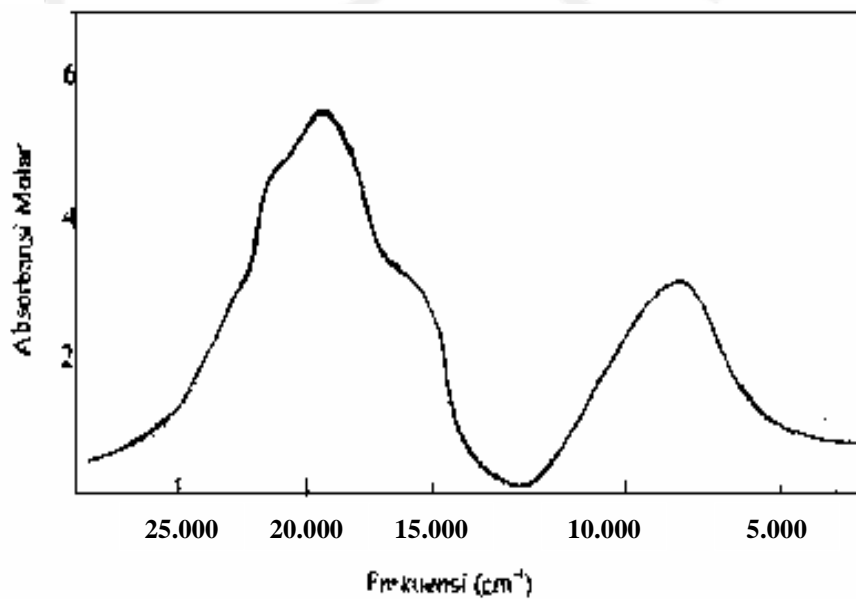
Gambar 12. Pemisahan orbital dan bidang kubik orbital d dalam medan tetrahedral (Huheey and Keither, 1993 : 402).

Pemisahan (*splitting*) orbital d^7 pada ion kobalt(II) menghasilkan tingkat energi 4P dan 4F . Elektron yang terdapat pada satu tingkat energi membutuhkan sejumlah energi untuk mencapai tingkat energi yang lebih tinggi. Besarnya energi yang dibutuhkan ditunjukkan oleh spektra absorpsi. Elektron yang terdapat pada satu tingkat energi juga dapat melepaskan sejumlah energi untuk kembali ke tingkat dasar. Perkiraan jumlah pita absorpsi yang terjadi ditunjukkan oleh diagram Orgel pada Gambar 13.



Gambar 13. Diagram Orgel kobalt(II) dalam medan tetrahedral (kiri) dan medan oktahedral (kanan) (Huheey and Keither, 1993 : 441).

Kompleks kobalt(II) oktahedral misalnya $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dengan sistem d^7 , menghasilkan spektra tiga puncak absorpsi yang menandai terjadinya tiga transisi, diperlihatkan pada Gambar 14.



Gambar 14. Spektra elektronik $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Lee, 1994: 964).

Pada Gambar 14 terlihat serapan yang lemah sekitar 8000 cm^{-1} dan pita serapan ganda (tumpang tindih) sekitar 20.000 cm^{-1} . Pita energi terendah, ν_1 pada 8000 cm^{-1} merupakan transisi ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$. Transisi pada daerah 20.000 cm^{-1} adalah ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ dan ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, puncak-puncak ini letaknya berdekatan mengidentifikasi transisi kompleks tersebut mendekati titik silang antara tingkat ${}^4A_{2g}(F)$ dan ${}^4T_{1g}(P)$. Transisi dan panjang gelombang maksimum serapan yang terjadi disajikan oleh Tabel 2.

Tabel 2. Transisi dan Panjang Gelombang Maksimum $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Lee, 1994 : 964).

Transisi	Energi	Frekuensi (cm^{-1})	Panjang Gelombang (nm)
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	ν_1	8.000	1250
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	ν_2	16.000	625
${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	ν_3	19.400	515

Untuk kompleks tetrahedral misalnya $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, ada 3 kemungkinan transisi yang terjadi, tetapi pada daerah tampak hanya satu serapan, yaitu pada 15.000 cm^{-1} dan ditandai sebagai ν_3 . Transisi dan panjang gelombang maksimum serapan yang terjadi pada $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Transisi dan Panjang Gelombang Maksimum $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Lee, 1994 : 965).

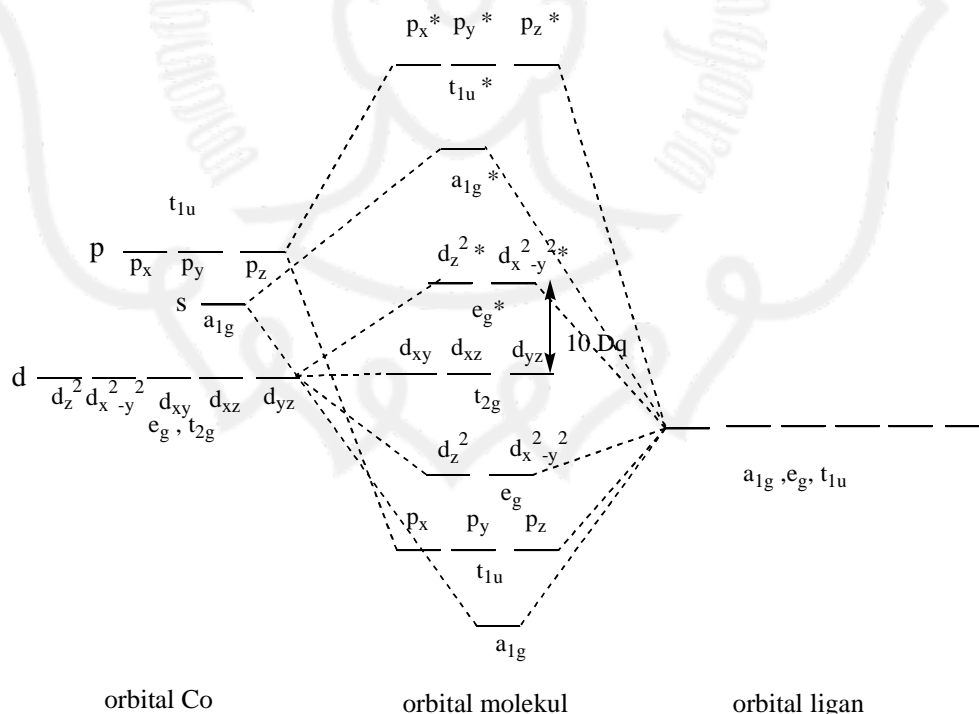
Transisi	Energi	Frekuensi (cm^{-1})	Panjang Gelombang (nm)
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$	ν_1	3.300	3030,30
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$	ν_2	5.800	1724,14
${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$	ν_3	15.000	666,67

c Teori orbital molekul

Anggapan bahwa ikatan pada kompleks adalah ikatan ionik murni seperti dinyatakan dalam teori medan kristal ternyata tidak sesuai dengan fakta eksperimen (Huheey and Keither, 1993 : 413). Hasil eksperimen mengenai besarnya energi yang dilepas bila kompleks terbentuk memberi petunjuk bahwa terdapat sifat ikatan kovalen dalam kompleks. Adanya ikatan kovalen pada

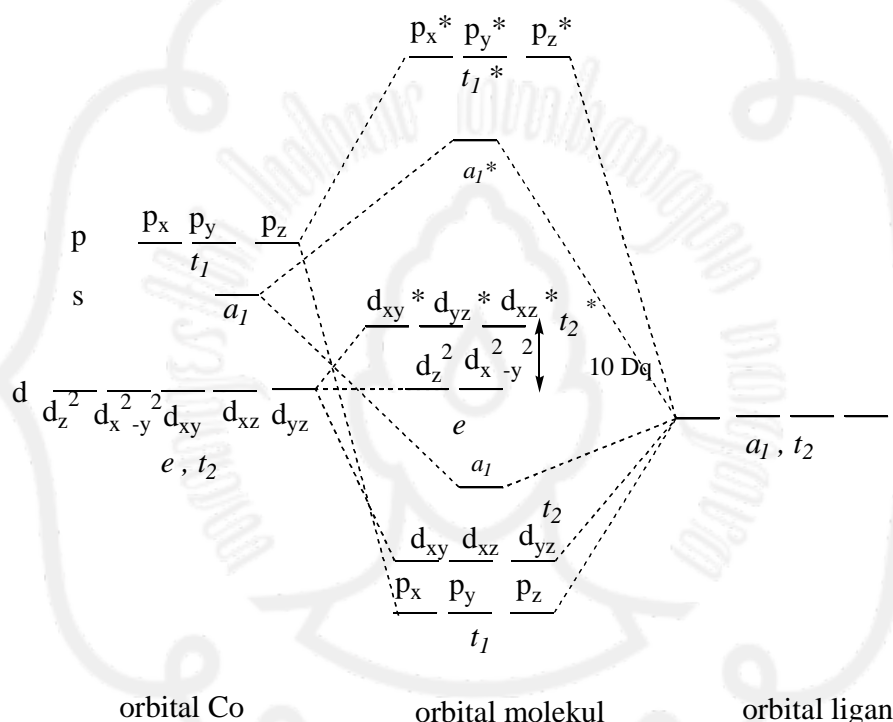
kompleks dapat dijelaskan dengan teori orbital molekul. Seperti halnya orbital molekul pada molekul-molekul sederhana, pada kompleks juga terbentuk orbital molekul bonding dan orbital molekul anti bonding (Sharpe, 1992 : 473).

Kobalt menggunakan enam orbital (s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ dan d_z^2) untuk membentuk orbital molekul dengan enam orbital ligan dalam kompleks oktahedral (Sharpe, 1992 : 474). Orbital ligan yang simetrinya sesuai akan bertumpang tindih (*overlap*) dengan orbital logam, tumpang tindih orbital tersebut dapat membentuk orbital molekul bonding dan orbital molekul antibonding. Tiga orbital d logam t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) merupakan orbital nonbonding, yang tidak terlibat dalam pembentukan ikatan. Ketiga orbital p membentuk orbital molekul bonding t_{1u} dan orbital molekul antibonding, t_{1u}^* . Orbital $d_{x^2-y^2}$ dan d_z^2 membentuk orbital molekul bonding e_g dan orbital molekul antibonding, e_g^* . Orbital s membentuk orbital molekul bonding a_{1g} dan orbital molekul antibonding a_{1g}^* (Cotton *et al*, 1995: 509-511). Diagram tingkat energi orbital molekul pada kompleks oktahedral disajikan oleh Gambar 15.



Gambar 15. Diagram tingkat energi orbital molekul kompleks kobalt oktahedral (Sharpe, 1992 : 476).

Lima orbital d logam dalam kompleks tetrahedral terpisah menjadi dua grup orbital e ($d_{x^2-y^2}$ dan d_z^2) dan t_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}). Orbital $d_{x^2-y^2}$ dan d_z^2 merupakan orbital nonbonding, yang tak terlibat pada pembentukan ikatan. Empat orbital ligan yang punya simetri sama dengan orbital logam akan bertumpang tindih. Setiap tumpang tindih orbital dapat membentuk orbital molekul bonding dan orbital molekul antibonding. Diagram tingkat energi orbital molekul pada kompleks tetrahedral disajikan pada Gambar 16.



Gambar 16. Diagram tingkat energi orbital molekul pada kompleks tetrahedral (Huheey and Keither, 1993 : 419).

3. Sifat Magnetik

Apabila ligan memiliki medan ligan kuat akan menghasilkan pemisahan orbital d cukup besar. Ini menyebabkan elektron cenderung mengisi orbital d dengan tingkat energi lebih rendah meskipun harus berpasangan daripada mengisi orbital d energi tinggi, keadaan ini disebut dengan spin rendah. Jika ligan memiliki medan ligan lemah, pemisahan orbital d yang dihasilkan tidak terlalu besar sehingga bila orbital d energi rendah telah terisi masing-masing satu

elektron, elektron berikutnya cenderung mengisi orbital dengan tingkat energi yang lebih tinggi, keadaan ini disebut dengan spin tinggi (Lee, 1994 : 675).

Adanya elektron yang tidak berpasangan akan menyebabkan sifat paramagnetik pada senyawa kompleks. Gerakan spin elektron dari orbital d tersebut menimbulkan momen magnet permanen yang bergerak searah dengan medan magnet luar dan menghasilkan nilai kerentanan magnet (Jolly, 1991: 455).

Pengukuran menggunakan neraca kerentanan magnetik (*Magnetic Susceptibility Balance*) diperoleh harga kerentanan magnetik per gram (χ_g). Nilai χ_g diubah menjadi nilai kerentanan magnetik molar (χ_M), dan selanjutnya nilai χ_M dikoreksi terhadap faktor diamagnetik (χ_L) dari ion logam dan ligan yang ditunjukkan oleh Tabel 4, sehingga diperoleh harga kerentanan magnetik terkoreksi (χ_A).

Tabel 4. Faktor koreksi diamagnetik untuk beberapa kation, anion, atom netral dan molekul (10^{-6} cgs) (Porterfield, 1984 : 456).

No	Kation/Anion/Atom Netral/Molekul	Faktor Koreksi (10^{-6})
1	SO ₄ ²⁻	-40,1
2	H	-2,93
3	C	-6,00
4	N (dalam lingkaran lima/enam)	-4,61
5	N (Amida)	-2,11
6	O (dalam eter/alkohol)	-4,61
7	S	-15,0
8	H ₂ O	-13,0
9	NH ₃	-18,0

Hubungan nilai momen magnetik efektif (μ_{eff}) dengan kerentanan magnetik terkoreksi (χ_A) ditunjukkan oleh persamaan (1).

$$\mu_{eff} = \left[\frac{3k}{N\beta^2} \chi_A \cdot T \right]^{1/2} \quad \text{BM}$$

.....(1)

Substitusi nilai N, k dan β menghasilkan persamaan (2)

$$\mu_{eff} = 2,82[\chi_A T]^{1/2} \text{ BM} \dots \dots \dots (2)$$

keterangan :

N = tetapan Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

k = tetapan Boltzman ($1,381 \times 10^{-16} \text{ erg.det}^{-1}$)

β = konversi Bohr Magneton ($9,273 \times 10^{-21} \text{ erg.gauss}^{-1}$)

T = suhu ($^{\circ} \text{K}$)

Momen magnet logam transisi merupakan paduan dari momen spin dan orbital. Pada kebanyakan kompleks kontribusi orbital hampir dapat diabaikan sehingga momen magnet dapat dihitung berdasarkan momen magnet spin saja. Hubungan nilai momen magnetik spin (μ_s) suatu senyawa dengan banyaknya elektron yang tidak berpasangan dinyatakan dalam persamaan (3) (Jolly, 1991 : 454-456).

$$\mu_s = [n(n + 2)]^{1/2} \text{ BM} \dots \dots \dots (3)$$

keterangan:

μ_s = momen magnetik yang ditimbulkan oleh spin elektron (Bohr Magneton)

n = jumlah elektron yang tidak berpasangan

Dari persamaan (3) terlihat bahwa nilai momen magnetik bergantung pada jumlah elektron yang tidak berpasangan.

Kompleks kobalt oktahedral spin tinggi mempunyai momen magnetik terukur 4,3 – 5,2 BM, angka ini lebih besar dibanding dengan hanya melibatkan spin elektron saja yaitu 3,87 BM. Kompleks kobalt oktahedral berada pada spin rendah mempunyai momen magnetik sebesar 2,0 – 2,7 BM, angka ini lebih besar dibanding dengan hanya melibatkan spin elektron saja yaitu 1,73 BM (Sharpe, 1992: 487).

4. Spektroskopi Infra Merah

Suatu molekul apabila menyerap energi radiasi infra merah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan amplitudo getaran. Inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran atau osilasi, dengan cara serupa dengan dua bola yang terikat oleh suatu pegas. Panjang gelombang dari adsorpsi oleh suatu

tipe ikatan tertentu bergantung pada macam getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan (C-C, C-H, O-H dan sebagainya) menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakterisasi yang berlainan (Pudjaatmaka, 1989 : 315 - 17). Daerah sinar infra merah untuk penentuan struktur suatu senyawa organik berkisar antara 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} (Pavia, Lampman and Kriz, 2000 : 14).

Molekul-molekul diatom memperlihatkan dua jenis vibrasi yaitu *stretching* (ulur) dan *bending* (tekuk). Vibrasi *stretching* (ulur) ada dua yaitu simetri dan asimetri. Vibrasi asimetri sendiri terdiri dari *scissoring*, *rocking*, *wagging* dan *twisting*. Makin rumit struktur suatu molekul semakin banyak bentuk-bentuk vibrasi yang mungkin terjadi, akibatnya akan terlihat banyak pita-pita absorpsi yang diperoleh pada spektrum infra merah. Spektrum infra merah suatu molekul poliatom sangat rumit untuk dianalisis, setiap absorpsi gugus fungsional suatu molekul tampak pada daerah yang agak spesifik (Hendayana, Kadarohmah, Sumarna dan Supriatna, 1994 : 191 – 194). Frekuensi vibrasi antara dua atom dan ikatan yang menghubungkannya dapat dihitung berdasarkan hukum Hooke yang ditunjukkan oleh persamaan (4) (Kemp, 1987: 18 - 19).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k}{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(4)$$

keterangan:

- ν = frekuensi (detik^{-1})
- c = kecepatan cahaya (cm det^{-1})
- k = tetapan gaya ikatan (N.m^{-1})
- m_1 dan m_2 = massa dua atom (g)

Serapan dari beberapa gugus fungsi antara lain :

a. Nitrogen-Hidrogen pada amina

Amina primer memperlihatkan dua pita serapan yang lemah, sebuah didekat 3500 cm^{-1} , dan yang lainnya didekat 3400 cm^{-1} . Pita-pita ini menyatakan jenis vibrasi ulur N-H asimetris dan simetris. Amina sekunder menunjukkan serapan

lemah di daerah $3350-3310\text{ cm}^{-1}$. Vibrasi tekuk N-H primer teramati pada daerah sekitar $1650-1580\text{ cm}^{-1}$ (Hartono dan Purba, 1986 : 127).

b. Nitrogen-Hidrogen pada Sulfonamida

Sulfonamida primer memperlihatkan tiga serapan N-H yang sedang pada daerah $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, sedangkan N-H sekunder menunjukkan dua serapan yang sedang pada daerah tersebut dan pada N-H tersier tidak menunjukkan adanya serapan (Kemp, 1987 : 56).

c. Sulfur - Oksigen pada Sulfonamida

Gugus SO_2 pada sulfonamida menunjukkan serapan tajam pada daerah sekitar $1400 - 1200\text{ cm}^{-1}$ yang disebabkan vibrasi ulur asimetri, sedangkan vibrasi ulur simetri dari SO_2 terletak pada daerah $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ (Kemp, 1987: 56).

d. Sulfur – Nitrogen pada Sulfonamida

Ikatan S-N pada sulfonamida menunjukkan serapan pada daerah sekitar 940 dan 910 cm^{-1} (Alzuet *et al*, 1998 : 337).

e. Karbon Nitrogen pada rantai siklik

Ikatan rangkap dua pada gugus C-N dalam rantai siklik memperlihatkan serapan pada daerah $1580 - 1570\text{ cm}^{-1}$ (Alzuet *et al*, 1998 : 337).

f. Karbon-karbon cincin aromatik

Vibrasi ikatan rangkap $\text{C} = \text{C}$ aromatik terkonjugasi menunjukkan serapan pada $1650 - 1600\text{ cm}^{-1}$ (Hartono dan Purba, 1986 : 109).

Pembentukan kompleks menghasilkan perubahan kekuatan ikatan antar atom pada molekul. Hal ini menyebabkan senyawa kompleks memiliki serapan gugus fungsi yang berbeda dari ligan bebasnya.

5. Daya Hantar Listrik

Daya hantar listrik adalah ukuran kekuatan suatu larutan dapat menghantarkan listrik. Konduktivitas digunakan untuk ukuran larutan atau cairan elektrolit (Rivai, 1990 : 39). Senyawa ionik dapat menghantarkan arus listrik ketika dilelehkan atau berada dalam larutan. Hantaran arus listrik terjadi karena perpindahan ion sehubungan dengan adanya beda potensial elektronik. Muatan

positif akan menuju elektroda negatif sedangkan muatan negatif akan menuju elektroda positif (Lee, 1994: 40).

Daya hantar listrik larutan elektrolit disebut juga daya hantar molar (*molar conductivity*), yang didefinisikan sebagai daya hantar listrik yang ditimbulkan oleh satu mol zat, sesuai persamaan (5) (Kartohadiprojo, 1999 : 835).

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \dots\dots\dots(5)$$

keterangan :

Λ = daya hantar molar (S cm².mol⁻¹)

κ = daya hantar listrik spesifik larutan elektrolit (S cm⁻¹)

C = konsentrasi (mol cm⁻³)

Apabila satuan Λ adalah Scm².mol⁻¹ dan satuan konsentrasi adalah mol.L⁻¹ maka persamaan (6) menjadi:

$$\Lambda_m = \frac{1000\kappa}{C} \dots\dots\dots(6)$$

keterangan:

Λ_m = daya hantar molar (S cm².mol⁻¹)

κ = daya hantar listrik spesifik larutan elektrolit (S.cm⁻¹)

C = konsentrasi elektrolit (mol.L⁻¹)

Apabila daya hantar spesifik larutan merupakan daya hantar yang sudah terkoreksi (κ^*) dalam satuan $\mu\text{S.cm}^{-1}$ maka daya hantar molar larutan elektrolit dapat ditulis sesuai persamaan (7).

$$\Lambda_m = \frac{\kappa^*}{1000C} \dots\dots\dots(7)$$

keterangan:

Λ_m = daya hantar molar (S cm².mol⁻¹)

κ^* = daya hantar listrik spesifik terkoreksi ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)

= κ - κ pelarut

C = konsentrasi elektrolit (mol.L⁻¹)

Anion dari sisa asam dalam kompleks logam transisi dapat terkoordinasi dalam kompleks (ditandai dengan tidak terdisosiasi) maupun tidak terkoordinasi (terdisosiasi). Jumlah ion yang terdapat dalam kompleks dapat diketahui dengan pengukuran konduktivitas dari larutan senyawa tersebut. Pengukuran konduktivitas ini memberikan informasi berapa banyak ion (kation dan anion) yang ada dalam larutan saat senyawa itu dilarutkan (Szafran, *et al*, 1991 : 102 - 103).

6. Sifat Elektrokimia

Voltametri merupakan metode analisis yang didasarkan pada proses elektrokimia, yaitu oksidasi dan reduksi sebagai akibat transfer elektron dari spesies satu ke spesies yang lain dalam larutan. Proses ini akan terjadi bila elektroda kerja mendapatkan beda potensial, sehingga timbul arus sebagai fungsi potensial.

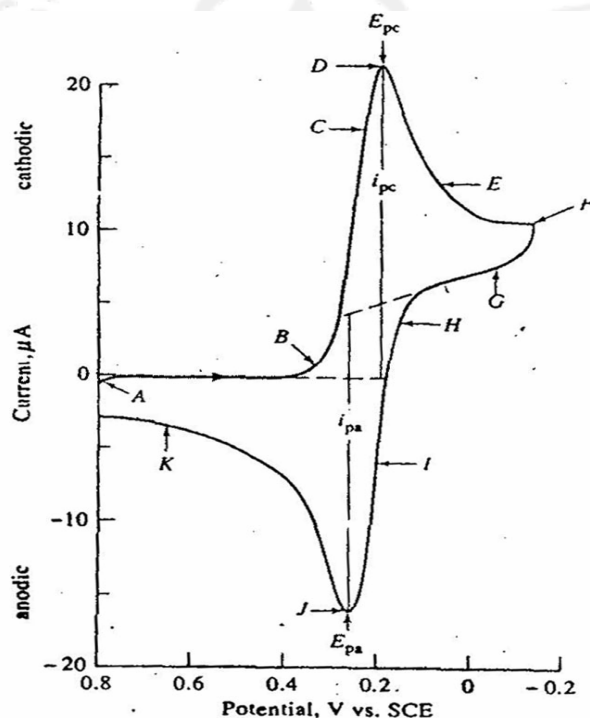
Pada keadaan awal, potensial rendah dan arus katoda ditimbulkan oleh migrasi ion dalam larutan. Saat potensial mendekati potensial reduksi dari zat terlarut arus katodanya bertambah besar. Setelah potensial melebihi potensial reduksi, arus berkurang karena adanya polarisasi konsentrasi elektroda, karena kekurangan zat terlarut yang tereduksikan di dekat elektroda. Voltametri siklis digunakan untuk mengatasi hal ini, dengan potensial diturunkan kembali ke nilai awalnya. Pada voltamogram siklis, setelah potensial mulai turun terdapat perubahan arus yang cepat karena konsentrasi spesies teroksidasi tinggi didekat elektroda. Pada saat potensialnya mendekati potensial untuk mengoksidasi spesies tereduksi, terdapat arus anoda yang besar sampai oksidasinya sempurna, dan arus kembali ke nol (Kartohadiprodjo, 1999: 475).

Parameter penting dalam voltametri siklis diantaranya adalah puncak arus anodik (i_p)_a, puncak arus katodik (i_p)_c, puncak potensial anodik (E_p)_a dan puncak potensial katodik (E_p)_c. Jumlah elektron yang ditransfer dalam elektroda untuk reaksi *reversible* ditentukan dari selisih puncak potensial dinyatakan oleh persamaan (8):

$$(E_p)_a - (E_p)_c = \frac{0,057}{n} \dots\dots\dots(8)$$

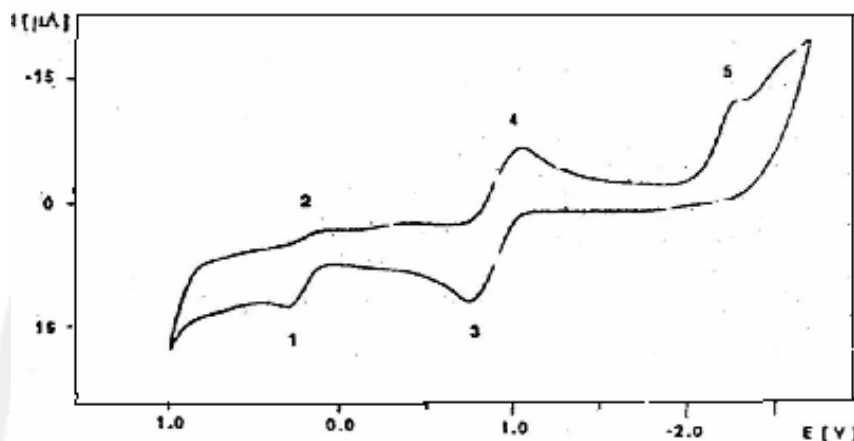
Reaksi *reversible* apabila puncak potensial berada ditengah atau $n = 1$, apabila lebih besar dari persamaan diatas maka reaksi adalah *quasi-reversible*. Reaksi *irreversible* terjadi apabila tidak ada puncak balik (Willard, Merritt, Dean, Settle, 1988 : 715 - 716).

Voltamogram siklis pada Gambar 17 merupakan voltamogram siklis 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ dalam 0,1 M KNO_3 . Arus anodik terjadi pada potensial +0,8 V kemudian saat potensial +0,7 V sampai +0,4 V (A – B) tidak terjadi arus karena tidak ada spesies yang tereduksi dan teroksidasi. Pada potensial +0,4 V (B) diperoleh arus katodik dari reduksi ion heksasianoferrat(III) menjadi ion heksasianoferrat(II), kemudian terjadi kenaikan arus yang cepat pada daerah B ke D yang menyebabkan konsentrasi $Fe(CN)_6^{3-}$ menjadi semakin kecil. (Skoog et al, 1998: 655 - 656).



Gambar 17. Voltamogram siklis 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ dalam 0,1 M KNO_3 (Skoog et al, 1998: 655).

Grobeimann and Jolly (1998) melaporkan bahwa voltamogram siklis dapat menunjukkan adanya proses reduksi-oksidasi dari senyawa kompleks $[(\eta^3\text{-cyclooctenyl})\text{Co}(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Cy}_2)]^+\text{BF}_4^-$, seperti ditunjukkan oleh Gambar 18. Senyawa ini mengalami reduksi secara *reversible* pada $-0,91\text{ V}$ (3/4) dan teroksidasi secara *irreversible* pada $0,32\text{ V}$.



Gambar 18. Voltamogram siklis $[(\eta^3\text{-cyclooctenyl})\text{Co}(\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Cy}_2)]^+\text{BF}_4^-$ (Grobeimann and Jolly, 1998 : 62).

7. Difraksi Sinar X

Berkas sinar monokromatis akan dihamburkan ke segala arah jika mengenai permukaan kristal, tetapi karena keteraturan letak atom-atom, maka pada arah tertentu gelombang hambur akan berinterferensi secara konstruktif sedang yang lain berinterferensi secara destruktif. Interferensi konstruktif hanya akan terjadi pada sudut tertentu tergantung pada panjang gelombang dan jarak antar bidang, seperti ditunjukkan pada Gambar 19. Sinar-sinar yang sefase berbeda lintasan sebesar kelipatan bulat panjang gelombangnya, sehingga interferensi yang terjadi saling memperkuat. Jika Δ adalah beda lintasan (jarak C – B – D), maka:

$$\Delta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \dots \dots (9)$$

keterangan :

Δ = beda lintasan (jarak C – B – D)

n = bilangan bulat positif yang menyatakan orde difraksi

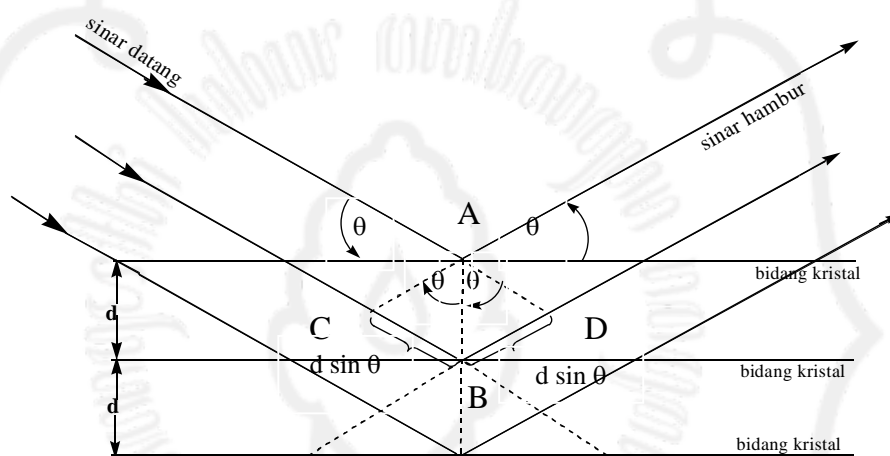
λ = panjang gelombang

Pada Gambar 19 terlihat bahwa beda lintasannya adalah:

$$\begin{aligned}\Delta &= d \sin \theta + d \sin \theta \\ &= 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots(10)\end{aligned}$$

Jika persamaan (9) dimasukkan ke dalam persamaan (10) diperoleh persamaan (11)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots(11)$$



Gambar 19. Difraksi Sinar-X pada bidang kristal (Willard, et al, 1988 : 389).

Persamaan (11) mencerminkan hukum Bragg yang digunakan dalam pola difraksi sinar-x untuk menentukan struktur kristal dari material. Pada identifikasi sampel padat, pola difraksi dibandingkan dengan pola dari senyawa yang sudah diketahui sampai diperoleh hasil yang cocok. Metode ini membutuhkan referensi dari data *Joint Committee Powder on Diffraction Standards* (JCPDS). Dengan membandingkan harga d senyawa yang sudah diketahui dengan harga d sampel dan data intensitas serapan maksimum maka akan diperoleh sistem kristal dari pendekatan senyawa yang sudah diketahui (Willard, et al, 1988 : 378).

Sistem tiga dimensi kedudukan atom ditunjukkan oleh titik-titik yang identik dan tersusun teratur yang disebut titik kisi. Titik kisi dapat dibagi menjadi satu-satuan terkecil yang berulang disebut sel satuan. Ukuran dan bentuk sel

satuan ditunjukkan oleh hubungan antara panjang vektor (a, b, c) dan sudut (α, β, γ) yang membedakan pengelompokan bentuk geometrik kristal.

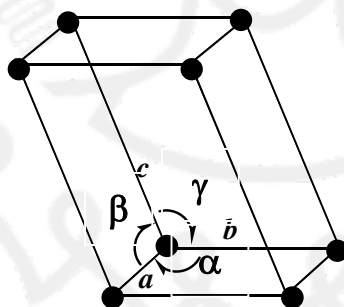
Bentuk geometrik kristal dapat dikelompokkan menjadi tujuh sistem kristal yaitu triklinik, monoklinik, orthorombik, rhombohedral, tetragonal, heksagonal dan kubik seperti ditunjukkan oleh Tabel 5 (Clarke, 1985 : 33).

Tabel 5. Tipe sistem kristal

Sistem Kristal	Panjang vektor	Sudut Kristal
Kubik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Heksagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

1. Sel Satuan dan Struktur Kristal Monoklinik

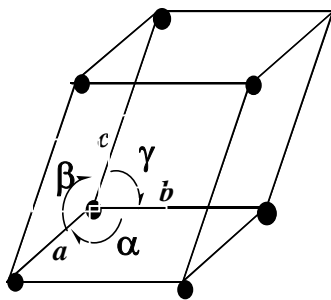
Sel satuan monoklinik yang ditunjukkan oleh Gambar 20 mempunyai panjang vektor $a \neq b \neq c$ dan besar sudut $\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$. Panjang vektor a, b, c dan sudut α, β, γ disebut parameter kisi.



Gambar 20. Sel satuan Monoklinik (Smith, 1993 : 130).

2. Sel Satuan dan Struktur Kristal Rhombohedral

Sel satuan monoklinik yang ditunjukkan oleh Gambar 21 mempunyai panjang vektor $a = b = c$ dan besar sudut $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Panjang vektor a, b, c dan sudut α, β, γ disebut parameter kisi



Gambar 21. Sel satuan Rhombohedral (Smith, 1993 : 130).

8. Ligan sulfisoksazol dan sulfamethazin

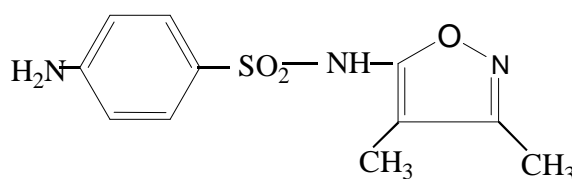
Ligan adalah ion atau molekul netral yang merupakan donor elektron. Ligan yang memiliki satu pasang elektron bebas atau terkoordinasi melalui satu pasang elektron disebut ligan monodentat, sedangkan ligan yang memiliki dua pasang elektron bebas atau lebih yang terkoordinasi disebut ligan polidentat.

Sebagian besar sulfonamid merupakan senyawa amfoter, sifat asam didasarkan atas gugus sulfonamida. Adanya substituen pada gugus ini yang bersifat menarik elektron akan memperkuat keasaman. Sifat basa didasarkan atas gugus amino aromatik yang merupakan basa lemah.

Senyawa-senyawa sulfonamid netral dianggap sebagai ligan lemah karena adanya penarikan densitas elektron dari atom nitrogen ke atom oksigen yang elektronegatif. Tetapi jika pada atom N Sulfonamid terdapat atom hidrogen yang mudah terdisosiasi, maka efek penarikan densitas elektron ini akan menambah sifat keasamannya, dan apabila terdeprotonasi akan membentuk amin sulfonamid yang merupakan ligan donor σ yang efektif (Otter, *et al*, 1998: 178).

a. Sulfisoksazol

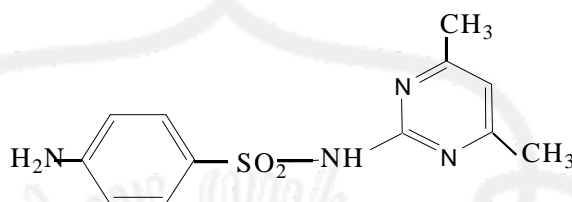
Sulfisoksazol termasuk dalam senyawa sulfonamid dengan berat molekul 267,30 g/mol, berupa serbuk kristal putih, tidak berbau, sedikit pahit, mempunyai pKa sebesar 5,0. Pada pH 6,0 mempunyai kelarutan 350 mg dalam 100 ml air dan titik leleh sebesar 197 °C – 199 °C Struktur ligan sulfisoksazol ditunjukkan oleh Gambar 22.



Gambar 22. Struktur Ligan Sulfisoksazol (Tjay dan Rahardja, 2002: 159)

b. Sulfamethazin

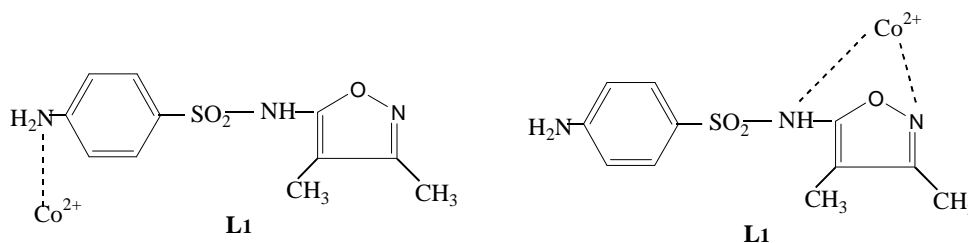
Salah satu sulfonamide lain, yaitu sulfamethazin memiliki masa molekul sebesar 278,33 g/mol, pKa 7,2, senyawa ini mempunyai kelarutan dalam air lebih besar dan titik leleh 198 °C – 201 °C. Struktur ligan sulfamethazin ditunjukkan oleh Gambar 23.

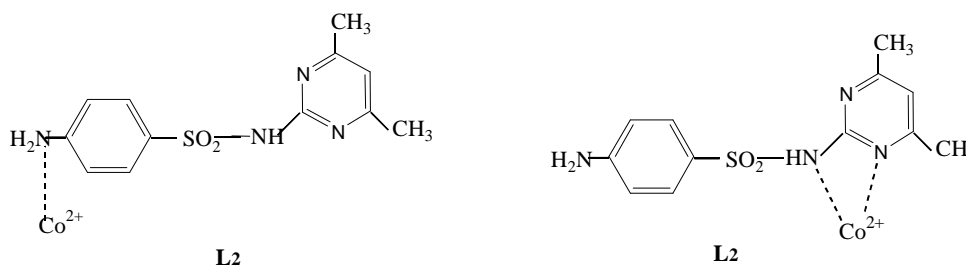


Gambar 23. Struktur Ligan Sulfamethazin (Tjay dan Rahardja, 2002:159)

B. Kerangka Pemikiran

Senyawa kompleks terbentuk jika terjadi ikatan kovalen koordinasi antara ion logam yang mempunyai orbital kosong dengan ligan yang merupakan pendonor elektron. Sulfisoksazol dan sulfamethazin mempunyai atom donor elektron lebih dari satu, sehingga kemungkinan dapat membentuk ikatan koordinasi dengan kobalt(II) dalam berbagai kemungkinan. Donor elektron tersebut adalah O dan S pada SO₂, N primer, N sekunder dan N tersier. Ligan dapat terkoordinasi pada Co(II) sebagai monodentat dengan N primer seperti pada kompleks Cu(II) dengan benzolamide, yaitu atom N primer dari benzolamide terkoordinasi pada Cu(II) (Alzuet *et al*, 1998: 337) atau sebagai bidentat dengan N primer, N sekunder atau N tersier yang terkoordinasi pada ion pusat seperti kompleks [Cu(N-quinolin-8-yl-naftalenesulfonamide)] (Macias, *et al*, 2003 : 241-246). Beberapa kemungkinan ikatan antara sulfisoksazol dan sulfamethazin dengan Co²⁺ ditunjukkan oleh Gambar 24.





Gambar 24. Kemungkinan ikatan antara Co^{2+} dengan sulfisoksazol (L_1) dan sulfamethazin (L_2)

Formula kompleks yang terbentuk tergantung jumlah ligan yang terkoordinasi pada atom pusat. Efek sterik yang ditimbulkan oleh NH primer lebih kecil daripada efek sterik NH sekunder, tersier dan SO_2 . Berdasarkan penelitian Hapsari A.W (2004), ligan sulfonamid yaitu sulfaguanidin dan sulfathiazol termasuk ligan lemah.

Sulfisoksazol dan sulfamethazin merupakan ligan sulfonamid sehingga kemungkinan adalah ligan lemah. Spektra elektronik kompleks Co(II) akan mengalami pergeseran spektra elektronik yang kecil. Kompleks yang terbentuk akan berada pada spin tinggi dan bersifat paramagnetik.

C. Hipotesis

1. Kompleks kobalt(II)-sulfisoksazol dan kobalt(II)-sulfamethazin dapat disintesis dari kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin.
2. Formula senyawa kompleks yang terbentuk kemungkinan $\text{Co(L)}_m(\text{H}_2\text{O})_n\text{SO}_4$ ($m = 1, 2, 3, 4, 5$ dan 6 ; $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ dan 7).
3. Kompleks kobalt(II) dengan ligan sulfisoksazol dan sulfamethazin mengalami pergeseran spektra elektronik yang kecil dan berada pada spin tinggi.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Metode yang dilakukan dalam penelitian ini adalah metode eksperimen. Sintesis kompleks dilakukan mengacu pada Alzuet, *et al* (1998: 334 - 338) dan Otter, *et al* (1998: 178 -184).

B. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta, Laboratorium Pusat MIPA Sub-Lab Kimia Universitas Sebelas Maret Surakarta, dan Laboratorium Kimia Organik Fakultas Kimia Universitas Gajah Mada Yogyakarta pada bulan Juli - September 2004.

C. Alat dan Bahan

1. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain :

- a. Spektrofotometer Serapan Atom (AAS) Shimadzu AA-6650
- b. Konduktivimeter 4071 CE Jenway
- c. *Magnetik Susceptibility Balance (MSB)* AUTO sherwood Scientific 10169
- d. Spektrofotometer UV – Vis Double Beam shimadzu 1601
- e. *Differential Thermal Analyzer* Shimadzu DTA-50
- f. *Spektrofotometer FTIR* Shimadzu 1821 PC.
- g. Peralatan Polarografi Metrohm 757 VA Computrace
- h. Pemanas Listrik AEL-200 Shimadzu dan Cole Palmer 458
- i. Neraca Analitik Shimadzu AEI-200
- j. Pengaduk Magnetik Heidholp M1000 Germany
- k. Desikator
- l. *X Ray Diffractometer* Shimadzu-6000
- m. Peralatan Gelas Pyrex

2. Bahan

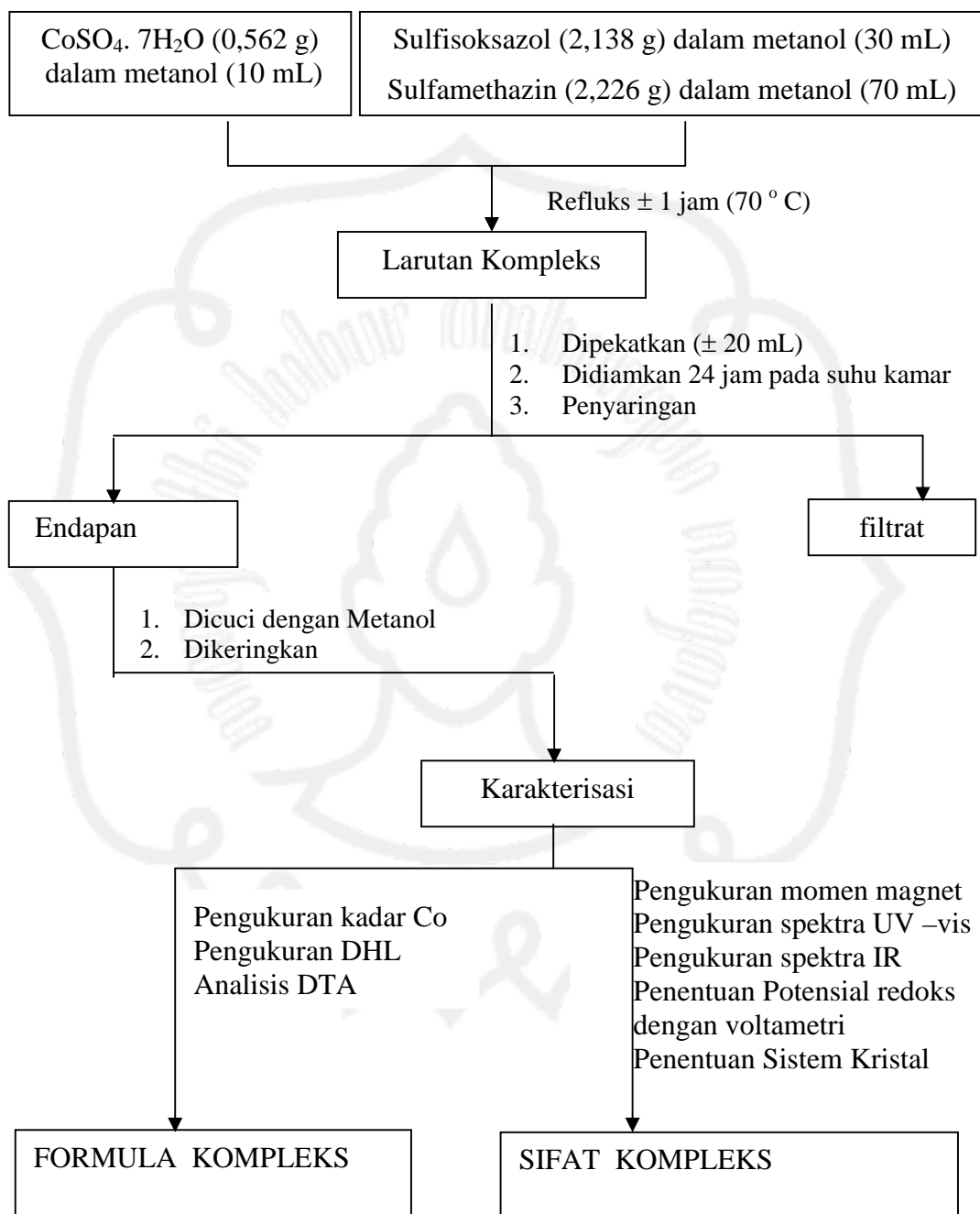
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

- a. Kobalt(II)sulfatheptahidrat, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- b. Sulfisoksazol (Sigma)
- c. Sulfamethazin (Sigma)
- d. Metanol, CH_3OH p.a. (Merck)
- e. Tembaga(II)kloridadihidrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck).
- f. Alumunium(III)kloridaheksahidrat, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck).
- g. Besi(III)kloridaheksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck).
- h. Asam Klorida pekat 37%, HCl (Merck).
- i. KBr kering (Merck).
- j. Tetrabutylamonium Tetraflouro Borat, TBABF_4 (Aldrich).
- k. Asetonitril, CH_3CN (Merck).
- l. Aquades
- m. Kertas Saring
- n. Aseton teknis.
- o. H_2SO_4 pekat (Merck).

D. Prosedur Penelitian

1. Skema Percobaan

Secara garis besar tahap-tahap eksperimen ditunjukkan oleh Gambar 25.



Gambar 25. Skema tahap – tahap sintesis dan karakterisasi kompleks

2. Sintesis Kompleks

a. Sintesis Kompleks Kobalt(II) dengan Sulfisoksazol (L1)

Sulfisoksazol (2,138 gram; 8 mmol) dalam metanol panas (30 mL) ditambahkan pada $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,562 gram; 2 mmol) dalam metanol (10 mL) kemudian di refluks dan di stirer selama ± 1 jam. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci dengan metanol dan dikeringkan dalam desikator.

b. Sintesis Kompleks Kobalt(II) dengan Sulfamethazin (L2)

Sulfamethazin (2,226 gram; 8 mmol) dalam metanol panas (70 mL) ditambahkan pada $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,562 gram; 2 mmol) dalam metanol (10 mL) kemudian direfluks dan diaduk dengan pengaduk magnet selama ± 1 jam. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci dengan metanol dan dikeringkan dengan desikator.

3. Penentuan Kadar Kobalt

Pengukuran kadar kobalt dalam kompleks ditentukan dengan AAS pada panjang gelombang 240,7 nm. Larutan induk 1000 ppm dibuat dengan melarutkan $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam HCl 0,1 N. Dari larutan induk ini dibuat larutan standar dengan konsentrasi 2 – 8 ppm, dan sampel kompleks dibuat dengan konsentrasi tidak kurang dari 2 ppm dan tidak lebih dari 8 ppm. Dari hasil penentuan larutan standar kompleks dapat diketahui konsentrasi Co dalam larutan kompleks.

4. Analisis DTA

Identifikasi adanya molekul H_2O dalam kompleks dapat ditentukan dengan DTA (*Detector Thermal Analyzer*) pada temperatur 25 – 300 °C, sejumlah sampel kompleks (10 – 30 mg) ditempatkan pada perangkat sampel DTA.

5. Pengukuran Daya Hantar Listrik

Sejumlah sampel dan zat standar seperti yang ditunjukkan pada Tabel 6 dilarutkan dalam metanol sehingga diperoleh konsentrasi 10^{-3} M. masing-masing sampel diukur daya hantar listriknya dengan konduktivimeter (data dikonversikan terhadap nilai daya hantar listrik spesifik, k pelarut).

Tabel 6. Larutan Standar untuk Pengukuran Daya Hantar Listrik.

No	Standar	mg	Metanol	Konsentrasi	Perbandingan Muatan Kation:Anion
1	NiSO ₄ .6H ₂ O	13	50mL	10 ⁻³ M	1:1
2	CuSO ₄ .5H ₂ O	12	50mL	10 ⁻³ M	1:1
3	CuCl ₂ .2H ₂ O	8	50mL	10 ⁻³ M	2:1
4	NiCl ₂ .6H ₂ O	11	50mL	10 ⁻³ M	2:1
5	AlCl ₃ .6H ₂ O	11	50mL	10 ⁻³ M	3:1
6	FeCl ₃ .6H ₂ O	13	50mL	10 ⁻³ M	3:1

6. Pengukuran Momen Magnet

Pengukuran momen magnet dilakukan dengan menggunakan *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB). Sejumlah sampel padat yang akan ditentukan harga kemagnetannya dimasukkan kedalam tabung kosong pada neraca kerentanan magnetik, diukur tinggi sampel dalam tabung dengan panjang antara 15,0 cm – 45,0 cm dan berat antara 0,001 – 0,999 gram (sampel dalam tabung minimal 1,5 cm) sehingga diperoleh harga kerentanan magnetik per gram (χ_g). Dari harga χ_g diubah menjadi nilai kerentanan magnetik molar (χ_M) dan selanjutnya nilai χ_M dikoreksi terhadap faktor diamagnetik terkoreksi (χ_A), dari χ_A dapat dihitung besarnya momen magnet efektif (μ_{eff}).

7. Pengukuran spektra Elektronik

Dibuat larutan kompleks dan ion logam pada konsentrasi 10⁻²-10⁻³ M dalam metanol . Pengukuran spektra elektronik dilakukan pada daerah tampak (400 nm– 800 nm). Serapan diamati pada absorbansi yang sesuai dengan panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer *UV – vis*.

8. Pengukuran Spektra Infra Merah

Ligan sulfisoksazol, sulfamethazin dan kedua sampel kompleks dibuat pellet menggunakan KBr kering. Masing- masing pellet dicari spektranya dengan menggunakan Spektrofotometer FTIR pada daerah 4000 – 400 cm⁻¹.

9. Penentuan Potensial Redoks

Sampel kompleks ditentukan perubahan potensial redoksnya dengan menggunakan polarografi pada konsentrasi 10^{-3} M dalam pelarut asetonitril. Pengukuran dilakukan dengan elektrolit pendukung Tetrabutylamonium Tetraflouro Borat (TBABF_4) 0,1 M.

10. Penentuan Sistem Kristal

Sampel kompleks yang akan ditentukan sistem kristalnya dimasukkan kedalam seperangkat alat *X-Ray Diffractometer* (XRD) pengukuran dilakukan pada sudut 5° - 90° CuK α λ : 1,5406 Å *Step size* 0,05 $^\circ$.

E. Teknik Pengumpulan dan analisis Data

Data hasil pengamatan diolah secara non statistik. Indikasi terbentuknya kompleks antara $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin diindikasikan adanya pergeseran spektra elektronik, pergeseran bilangan gelombang spektra infra merah, dan perubahan pola voltamogram siklis. Setelah itu dilakukan penentuan formula dan karakterisasi masing-masing kompleks.

Formula kompleks diperkirakan dengan membandingkan kadar kobalt hasil AAS dengan kadar kobalt teoritis. Perbandingan muatan kation dan anion kompleks diketahui dengan cara membandingkan daya hantar listrik larutan kompleks dengan daya hantar listrik larutan standar. Adanya molekul H_2O dalam kompleks dianalisis termal dengan DTA.

Adanya elektron tak berpasangan (spin tinggi atau spin rendah) ditentukan dengan MSB. Besarnya energi transisi kompleks ditentukan dengan spektra elektronik UV-Vis. Harga potensial oksidasi dan reduksi kompleks ditentukan dari voltamogram siklis. Sistem kristal kompleks dapat ditentukan dengan XRD.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Kompleks

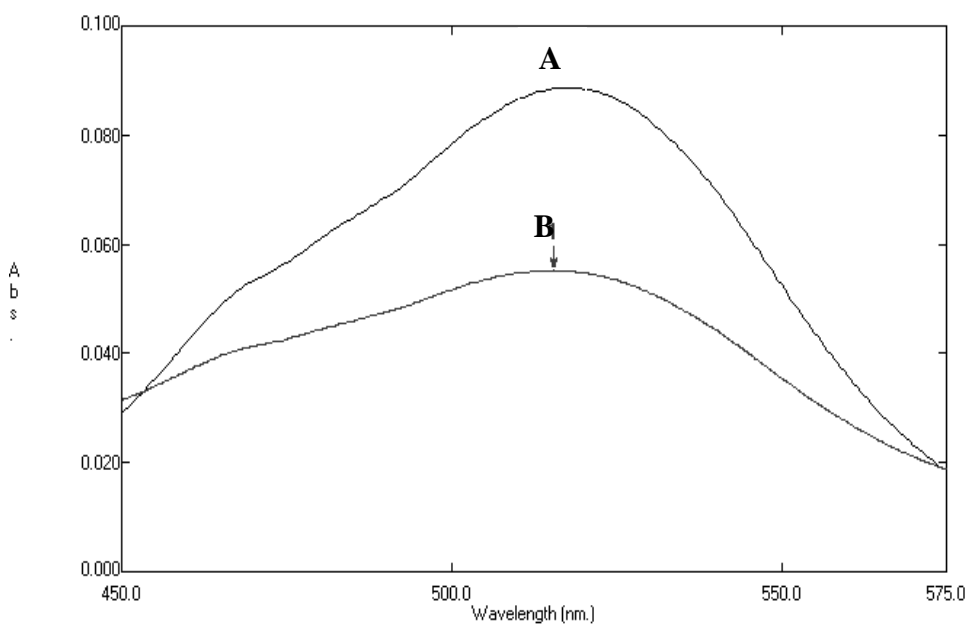
1. Sintesis Kompleks Kobalt (II) dengan Sulfisoksazol (slfs)

Reaksi refluks antara $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan sulfisoksazol dalam metanol dengan perbandingan mol logam dan ligan 1:4 selama 1 jam menghasilkan serbuk yang berwarna merah muda (1,855 gram; 87,30 %), perhitungan selengkapnya pada lampiran 1.

Indikasi terbentuknya kompleks :

a. Pergeseran λ_{maks} pada Spektra Elektronik

Hasil pengukuran dari spektra elektronik $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan Co-sulfisoksazol dalam metanol ditunjukkan pada Gambar 26. Terjadi pergeseran panjang gelombang maksimum sebesar 1,5 nm (dari 517,0 nm menjadi 515,5 nm). Pergeseran panjang gelombang maksimum bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa terjadi kompleks antara kobalt(II) dengan sulfisoksazol.



Gambar 26. Spektra elektronik $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a) dan kompleks Co(II) -sulfisoksazol (b) dalam Metanol.

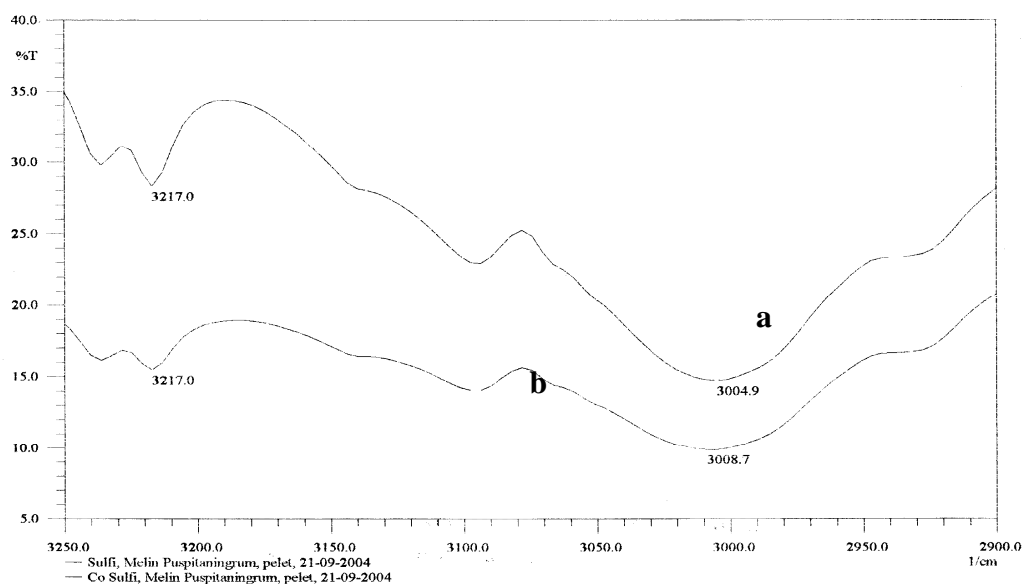
b. Pergeseran Serapan Gugus Fungsi pada Spektra IR

Spektra IR ligan bebas sulfisoksazol dan kompleks Co(II)-sulfisoksazol ditunjukkan pada Tabel 7.

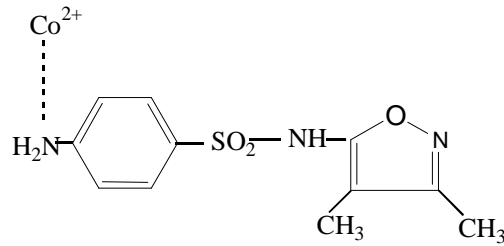
Tabel 7. Serapan gugus fungsi ligan sulfisoksazol dan Co(II)-sulfisoksazol

No	Senyawa	ν N-H Primer	ν SO ₂ Asimetris	ν SO ₂ Simetris
1	Sulfisoksazol	3282,9; 3487,1; 3004,9	1326	1130,2
2	Co(II)-sulfisoksazol	3282,9; 3487,1; 3008,7	1326	1130,2

Data pada Tabel 7 menunjukkan serapan gugus fungsi ligan bebas sulfisoksazol ($3004,9 \text{ cm}^{-1}$) mengalami pergeseran untuk N-H primer pada kompleksnya ($3008,7 \text{ cm}^{-1}$) yang ditunjukkan pada Gambar 27. Pergeseran yang terjadi ke arah bilangan gelombang yang lebih besar, hal ini diasumsikan adanya pemendekan ikatan N-H primer sehingga energi vibrasinya semakin besar. Adanya pergeseran bilangan gelombang mengindikasikan adanya koordinasi dari sulfisoksazol terhadap atom pusat Co^{2+} yang ditunjukkan oleh Gambar 28.

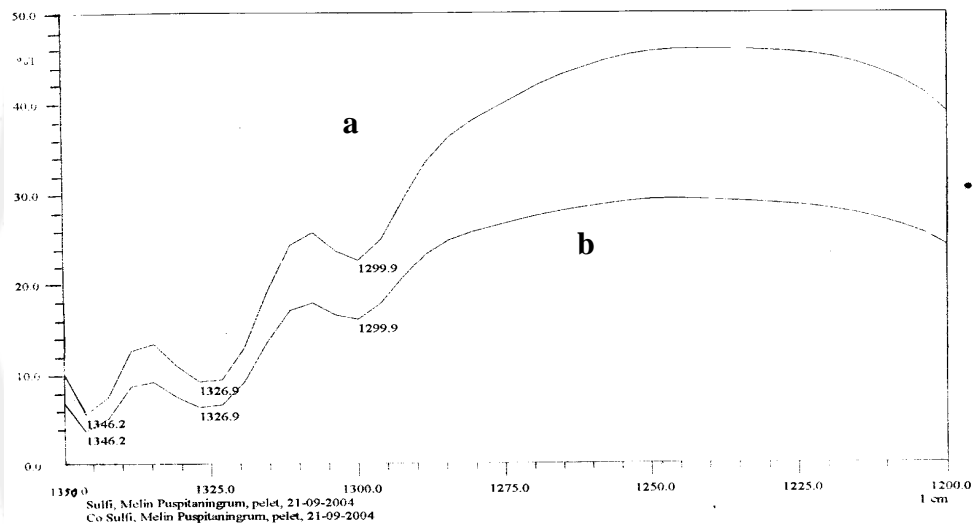


Gambar 27. Spektra Serapan Gugus Fungsi N-H Primer ligan sulfisoksazol (a) dan Kompleks Co(II)-sulfisoksazol (b).

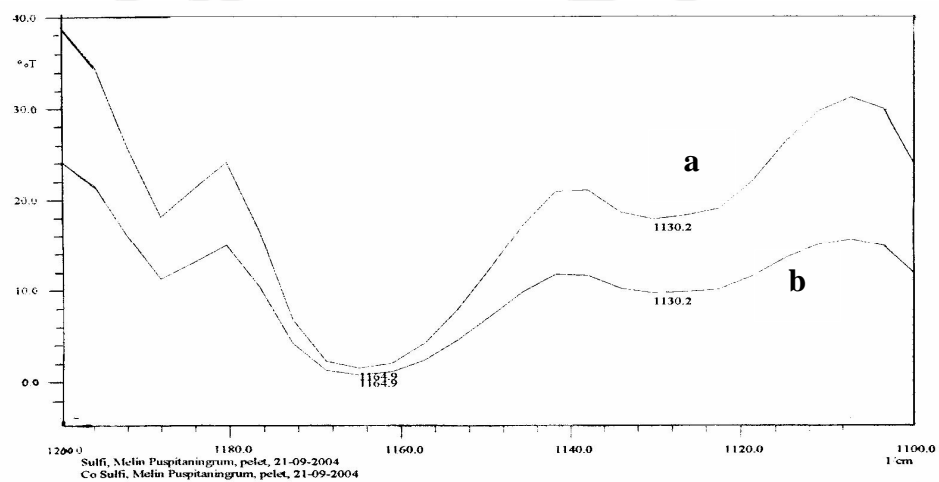


Gambar 28. Kemungkinan koordinasi Co^{2+} terhadap ligan sulfisoksazol

Tidak terkoordinasinya gugus yang lain terhadap atom pusat Co^{2+} ditunjukkan dengan tidak terjadinya pergeseran bilangan gelombang SO_2 simetris dan SO_2 asimetris seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 29 dan Gambar 30.



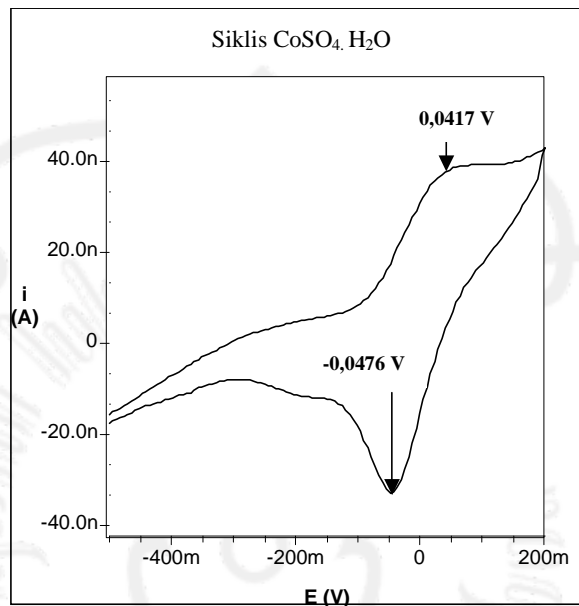
Gambar 29. Spektra Serapan Gugus Fungsi SO_2 Asimetris Ligan sulfisoksazol (a) dan Kompleks Co(II) -sulfisoksazol (b).



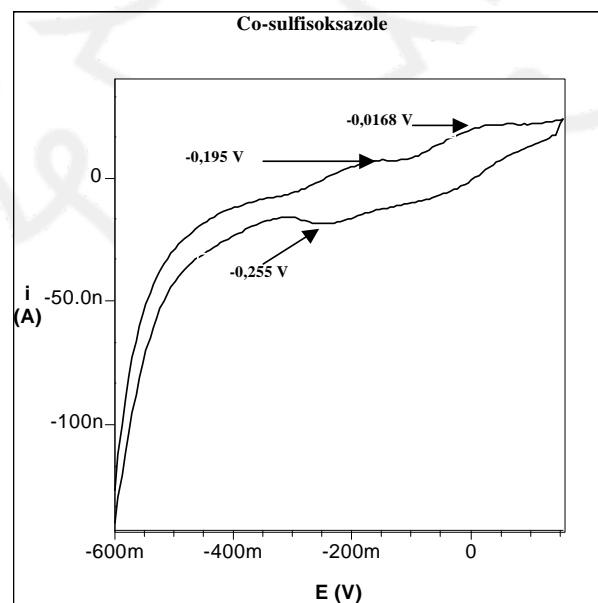
Gambar 30. Spektra Serapan Gugus Fungsi SO_2 Simetris Ligan sulfisoksazol (a) dan Kompleks Co(II) -sulfisoksazol (b).

c. Perubahan Pola Voltamogram Siklis

Berdasarkan pada voltamogram siklis yang dihasilkan terjadi perubahan pola voltamogram yang dihasilkan oleh $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dengan Co(II) -sulfisoksazol. Voltamogram siklis $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan Co(II) -sulfisoksazol ditunjukkan oleh Gambar 31 dan Gambar 32.



Gambar 31. Voltamogram $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam asetonitril yang mengandung $0,1\text{M TBABF}_4$ Sweep rate $0,1 \text{ V/s}$.



Gambar 32. Voltamogram Co(II) -sulfisoksazol dalam asetonitril yang mengandung $0,1\text{M TBABF}_4$ Sweep rate $0,1 \text{ V/s}$.

Perubahan voltamogram siklis menunjukkan kemungkinan perubahan potensial oksidasi reduksi $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karena pembentukan zat baru yaitu kompleks Co(II) -sulfisoksazol.

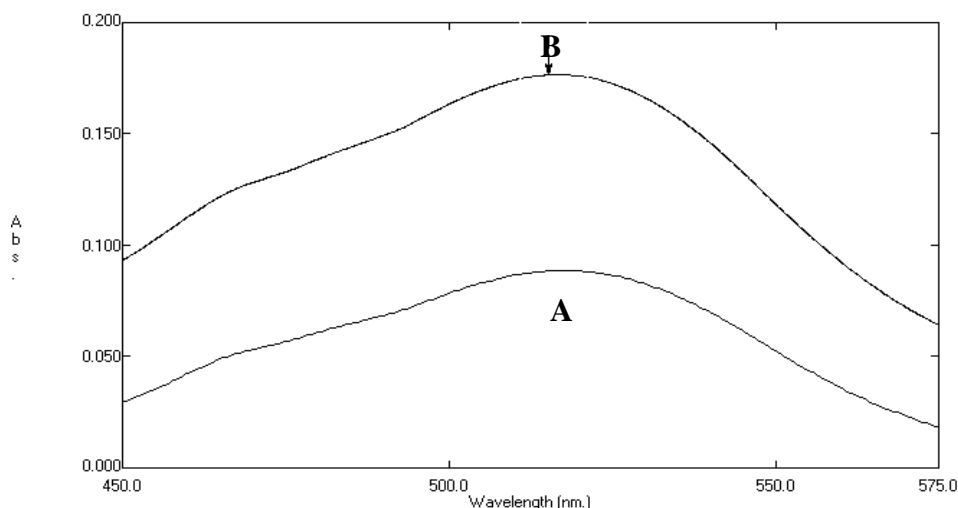
2. Sintesis Kompleks Kobalt(II) dengan Sulfamethazin (slfm)

Reaksi refluks antara $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan sulfamethazin dalam metanol dengan perbandingan mol logam dan ligan 1:4 selama 1 jam menghasilkan serbuk yang berwarna merah muda (1,323 gram; 80,03 %), dengan perhitungan selengkapnya pada lampiran 1.

Indikasi terbentuknya kompleks ditandai oleh

a. Pergeseran λ_{maks} pada Spektra Elektronik

Hasil pengukuran dari spektra elektronik $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan Co -sulfamethazin dalam metanol ditunjukkan pada Gambar 33. Terjadi pergeseran panjang gelombang maksimum sebesar 1,7 nm (dari 517,0 nm menjadi 515,3 nm). Pergeseran panjang gelombang maksimum ke arah panjang gelombang yang lebih kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa terjadi kompleks antara kobalt(II) dengan sulfamethazin.



Gambar 33. Spektra elektronik $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a), dan kompleks Co(II) -sulfamethazin (b) dalam Metanol.

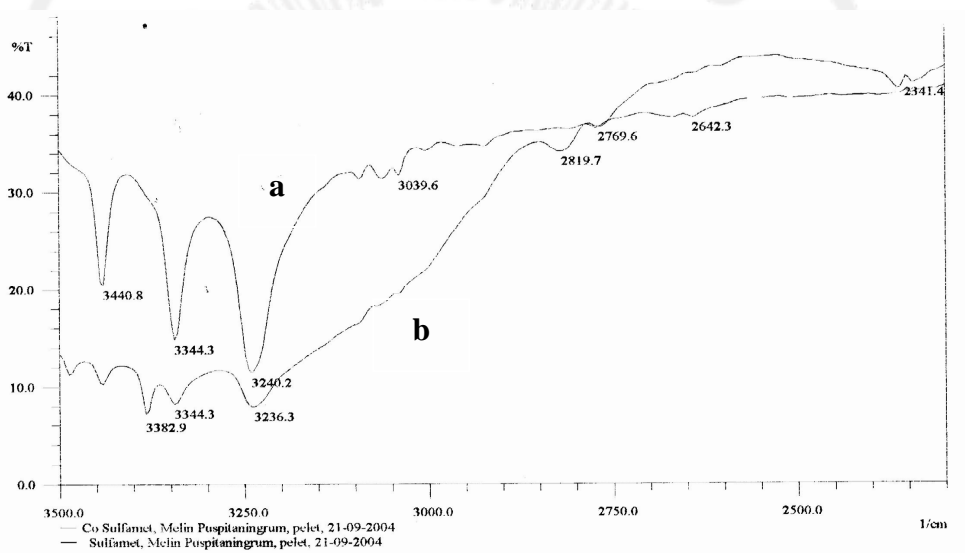
b. Pergeseran gugus fungsi pada spektra IR.

Pergeseran bilangan gelombang pada gugus-gugus fungsi pada ligan bebas sulfamethazin dan Co(II) -sulfamethazin ditunjukkan oleh Tabel 8.

Tabel 8. Serapan gugus fungsi ligan sulfamethazin dan Co(II)-sulfamethazin

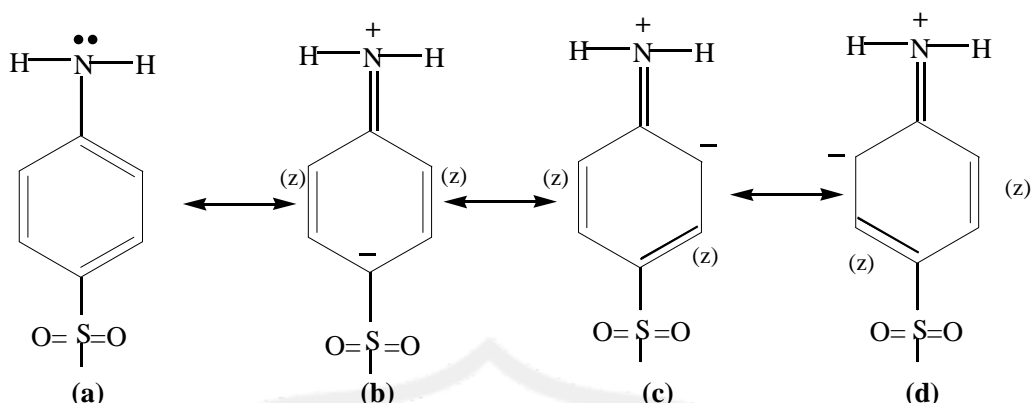
No	Senyawa	νNH_2^+	νSO_2 Asimetris	νSO_2 Simetris
1	Sulfamethazin	3440,8; 3344,3 3240,2	1303,8	1145,6
2	Co(II)-sulfamethazin	3382,9; 3344,3 3236,3	1303,8	1145,6

Dari Tabel 8 menunjukkan terjadinya pergeseran bilangan gelombang pada ligan bebas sulfamethazin dibandingkan dengan Co(II)-sulfamethazin. Pergeseran bilangan gelombang kompleks Co(II) terhadap sulfamethazin menuju ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil seperti ditunjukkan oleh Gambar 34.



Gambar 34. Spektra Serapan Gugus Fungsi N-H Primer ligan sulfamethazin(a) dan Co(II)-sulfamethazin(b)

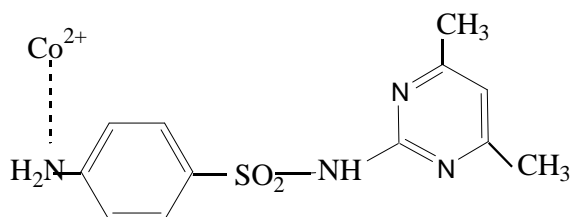
Pergeseran bilangan gelombang ini mengindikasikan bahwa gugus $-\text{NH}_2$ dari sulfamethazin terkoordinasi pada atom pusat Co(II). Pada keadaan bebas, gugus sulfamethazin cenderung dalam bentuk teresonansi (NH_2^+) karena adanya transfer elektron pada lingkaran enam seperti ditunjukkan oleh Gambar 35. Adanya resonansi tersebut mengakibatkan gugus anilin menjadi σ -donor yang lemah dibandingkan amina alifatik, sehingga ikatan logam dan nitrogen pada kompleks menjadi lemah (Thompson, Bardwell, Jeffery and Ward. 1998 : 239). Hal ini mengindikasikan bahwa sulfamethazin merupakan ligan lemah.



Gambar 35. Resonansi Gugus Anilin (English, Cassidy and Baird. 1971: 298).

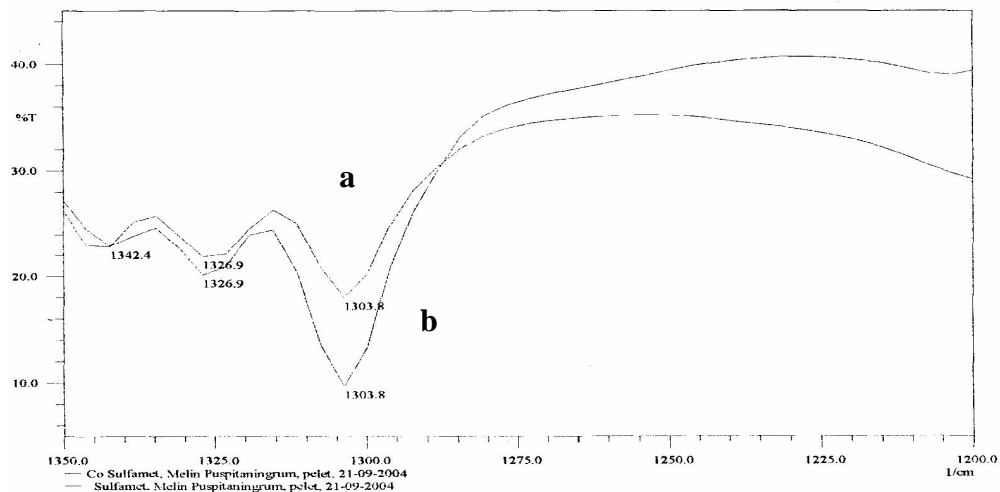
Pada saat ligan terikat pada atom pusat Co^{2+} membentuk kompleks NH_2^+ (b, c, dan d) kembali ke bentuk NH_2 . Ini ditandai dengan pergeseran bilangan gelombang yang cukup besar dari $3340,8 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3382,9 \text{ cm}^{-1}$. Pergeseran bilangan gelombang ke arah yang lebih kecil dimungkinkan karena masih adanya elektron yang terdelokalisasi pada lingkaran enam sehingga diperlukan kekuatan yang cukup besar untuk mendorong densitas elektron ke arah NH_2 . Hal ini mengakibatkan ikatan N-H menjadi lebih panjang dan energi vibrasinya kecil. Pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil juga terjadi pada kompleks $[\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-Phenylenebis(pyrrol-2-ylmethyleneamina)})]$ yang mempunyai serapan C=N di daerah 1550 cm^{-1} sedangkan serapan ligan bebasnya terjadi di daerah 1616 cm^{-1} (Bacchi, Carcelli, Gabba, Ianelli, Pelagatti, Pelizi, Rogonilo. 2003 : 229 - 235).

Pergeseran bilangan gelombang ini mengindikasikan adanya koordinasi antara sulfamethazin dengan atom pusat Co^{2+} , kemungkinan koordinasinya ditunjukkan oleh Gambar 36.

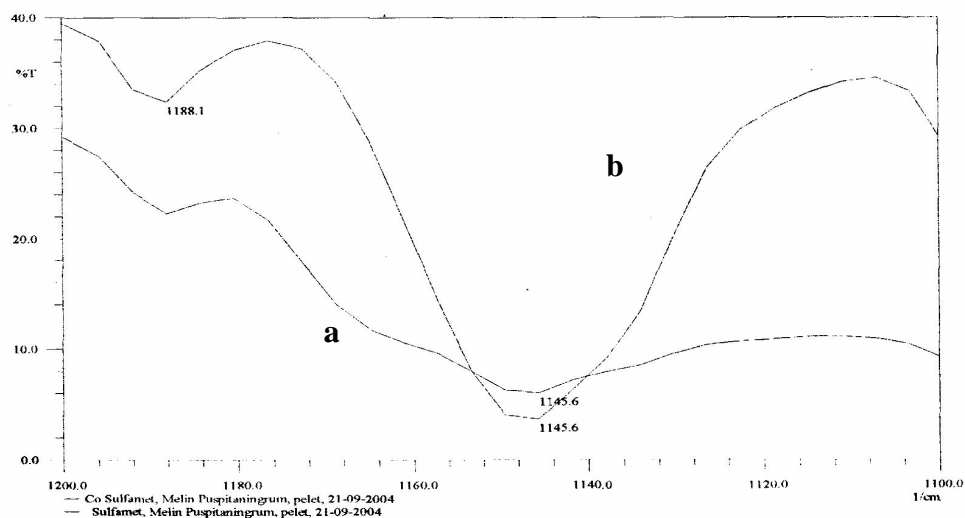


Gambar 36. Kemungkinan koordinasi Co^{2+} terhadap sulfamethazin

Tidak terkoordinasinya gugus yang lain terhadap atom pusat Co^{2+} ditunjukkan dengan tidak terjadinya pergeseran bilangan gelombang SO_2 simetris dan SO_2 asimetris seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 37 dan Gambar 38.



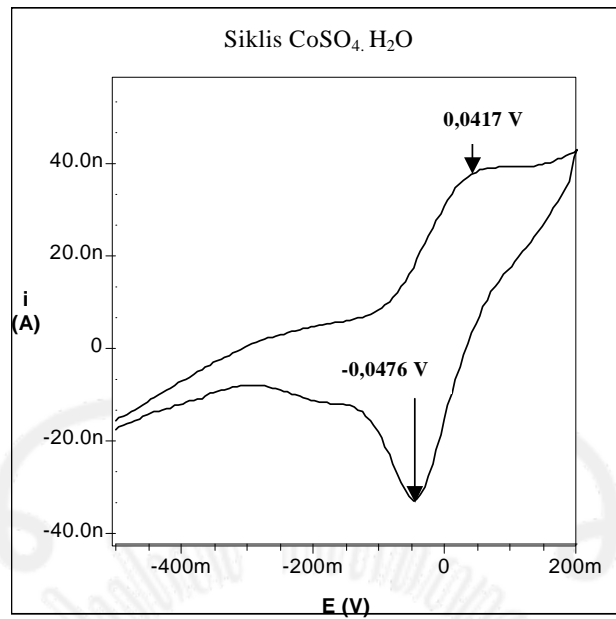
Gambar 37. Spektra Serapan Gugus Fungsi SO_2 Asimetris sulfamethazin (a) dan Kompleks Co(II) -sulfamethazin (b).



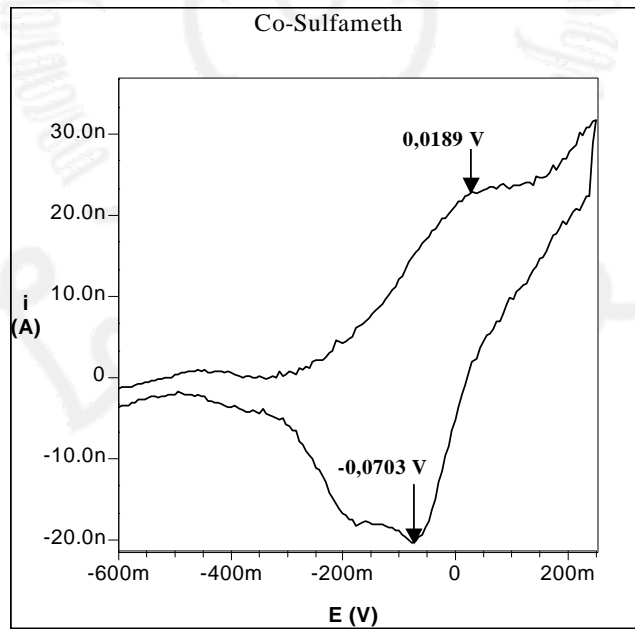
Gambar 38. Spektra Serapan Gugus Fungsi SO_2 Simetris ligan sulfamethazin (a) dan Kompleks Co(II) sulfamethazin (b).

c. Perubahan pola voltamogram siklis

Berdasarkan voltamogram siklis yang dihasilkan, terjadi perubahan pola voltamogram yang dihasilkan oleh $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dengan Co(II) -sulfamethazin yang ditunjukkan oleh Gambar 39 dan Gambar 40.



Gambar 39. Voltamogram $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam asetonitril yang mengandung 0,1M TBABF_4 Sweep rate 0,1 V/s.



Gambar 40. Voltamogram Co(II)-sulfamethazin dalam asetonitril yang mengandung 0,1M TBABF₄ Sweep rate 0,1 V/s.

Dari Gambar 39 dan Gambar 40 terlihat adanya perubahan pola voltamogram siklis CoSO₄.7H₂O dengan zat baru (kompleks Co(II)), hal ini mengindikasikan terjadinya perubahan potensial reduksi-oksidasi CoSO₄.7H₂O karena pembentukan kompleks Co(II)-sulfamethazin.

B. Penentuan Formula Kompleks

1. Pengukuran Kadar Kobalt dalam Kompleks

Kadar kobalt dalam kompleks Co(II)-sulfisoksazol dan Co(II)-sulfamethazin ditunjukkan pada Tabel 9 (data dan perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 2).

Tabel 9. Kadar Kobalt dalam Kompleks Hasil AAS

No	Senyawa Kompleks	%Co
1	Kobalt(II) dengan Sulfisoksazol	(5,28 ± 0,14)%
2	Kobalt(II) dengan Sulfamethazin	(6,45 ± 0,45)%

Berbagai kemungkinan kompleks yang terbentuk dapat dilihat pada Tabel 10 dan Tabel 11 yang merupakan hasil perhitungan secara teoritis.

Tabel 10. Beberapa Kemungkinan Komposisi Kompleks Kobalt(II) dengan Sulfisoksazol.

No	Komposisi Senyawa Kompleks	Mr	%Co
1	Co(sulfisoksazol) ₃ (SO ₄)(H ₂ O) ₁	972,93	5,85%
2	Co(sulfisoksazol) ₃ (SO ₄)(H ₂ O) ₂	990,94	5,74%
3	Co(sulfisoksazol) ₃ (SO ₄)(H ₂ O) ₃	1008,95	5,64%
4	Co(sulfisoksazol) ₃ (SO ₄)(H ₂ O) ₄	1026,96	5,54%
5	Co(sulfisoksazol) ₃ (SO ₄)(H ₂ O) ₅	1044,97	5,44%
6	Co(sulfisoksazol) ₃ (SO ₄)(H ₂ O) ₆	1062,98	5,35%
7	Co(sulfisoksazol) ₃ (SO ₄)(H ₂ O) ₇	1080,99	5,26%

Tabel 11. Beberapa Kemungkinan Komposisi Kompleks Kobalt dengan Sulfamethazin.

No	Komposisi Senyawa Kompleks	Mr	%Co
1	Co(sulfamethazin) ₂ (SO ₄)(H ₂ O) ₆	817,73	6,96%

2	Co(sulfamethazin) ₂ (SO ₄)(H ₂ O) ₇	835,74	6,81%
3	Co(sulfamethazin) ₃ (SO ₄)	988,01	5,76%

Jika kadar kobalt hasil percobaan (Tabel 9) dibandingkan dengan kadar kobalt secara teoritis (Tabel 10 dan Tabel 11) maka akan terlihat bahwa komposisi kompleks yang paling mungkin adalah Co(sulfi)₃(SO₄)(H₂O)_n (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7), Co(slfm)₂(SO₄)(H₂O)_n (n = 6 dan 7) dan Co(sulfameth)₃(SO₄).

2. Pengukuran Daya Hantar Listrik

Hasil pengukuran daya hantar listrik kompleks dalam metanol sesuai dengan hantaran molar standar yang perbandingan muatan kation: anion = 1 : 1 yang ditunjukkan oleh Tabel 12 (perhitungan selengkapnya ditunjukkan oleh Lampiran 3).

Tabel 12. Daya Hantar Listrik Senyawa Standar dan Kompleks dalam Metanol

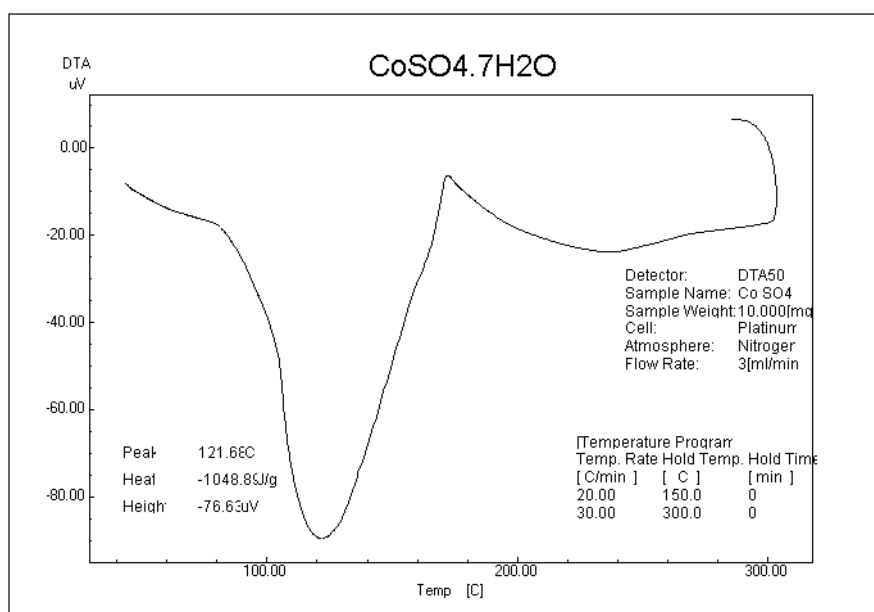
No	Larutan	Λ_m ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$)	Perb Muatan Kation : Anion
1	Metanol	0,000	-
2	NiSO ₄ .6H ₂ O	1,000	1:1
3	CuSO ₄ .5H ₂ O	3,000	1:1
4	CuCl ₂ .2H ₂ O	57,000	2:1
5	NiCl ₂ .6H ₂ O	96,000	2:1
6	AlCl ₃ .6H ₂ O	183,000	3:1
7	FeCl ₃ .6H ₂ O	193,000	3:1
9	Co(II) - Sulfisoksazol	2,950 ± (0,040)	1:1
10	Co(II) -Sulfamethazin	3,975 ± (0,005)	1:1

Dari Tabel 12 terlihat hantaran molar kompleks Co²⁺-sulfisoksazol dan kompleks Co²⁺-sulfamethazin. Hal ini menunjukkan bahwa anion SO₄²⁻ dalam kompleks berkedudukan sebagai anion dan tidak terkoordinasi pada ion pusat Co(II). Formula kompleks Co²⁺-sulfisoksazol yang mungkin adalah [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O (n = 0, 1, 2, 3 dan 4), sedangkan Co(II)-sulfamethazin yang mungkin adalah [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n = 2 dan 3).

3. Analisis Thermal dengan DTA

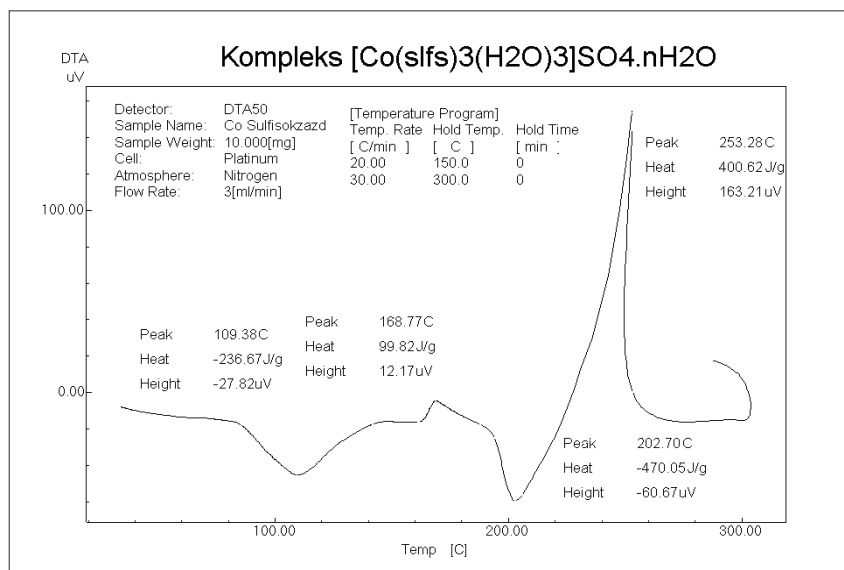
Grafik energi (μV) vs Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) hasil analisis DTA ditunjukkan oleh Gambar 41 untuk $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Gambar 42 untuk Co^{2+} -sulfisoksazol, Gambar 43 untuk Co^{2+} -sulfamethazin.

Dari Gambar 41 terlihat adanya puncak pada $121,68^{\circ}\text{C}$ mengindikasikan adanya pelepasan H_2O pada $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



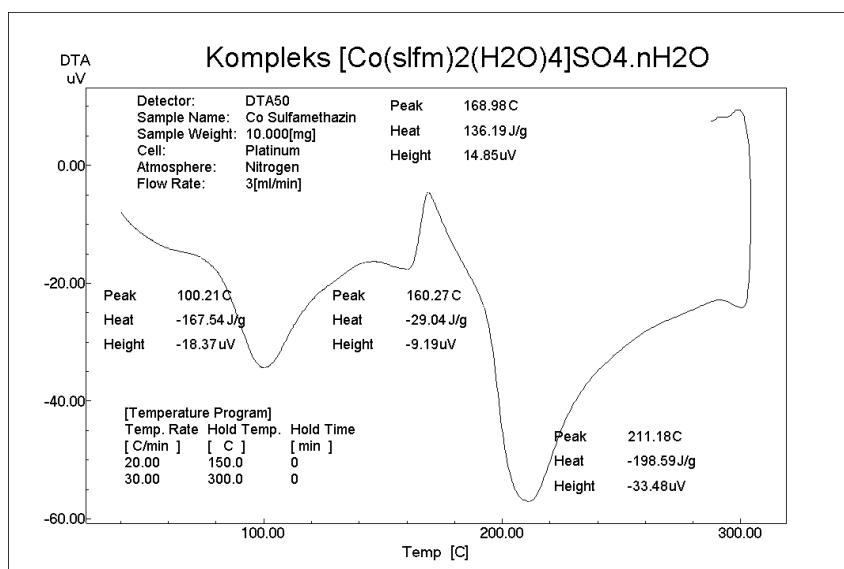
Gambar 41. Grafik Energi (μV) vs Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Gambar 42 menunjukkan adanya tiga puncak pada $109,38^{\circ}\text{C}$, $168,77^{\circ}\text{C}$, dan $202,70^{\circ}\text{C}$, hal ini mengindikasikan bahwa H_2O dalam kompleks Co^{2+} -sulfisoksazol diuraikan secara bertahap dan dimungkinkan adanya H_2O sebagai hidrat. Puncak pada $202,70^{\circ}\text{C}$ diperkirakan kompleks mulai terdekomposisi karena sudah melebihi titik leleh sulfisoksazol.



Gambar 42. Grafik Energi (uV) vs Temperatur ($^{\circ}$ C) Co(II)-sulfisoksazol

Gambar 43 menunjukkan adanya tiga puncak pada 100,21 $^{\circ}$ C, 160,27 $^{\circ}$ C, dan 211,18 $^{\circ}$ C. Hal ini mengindikasikan adanya H₂O dalam kompleks lebih dari satu. Pada puncak 100,21 $^{\circ}$ C diperkirakan adalah puncak pelepasan H₂O sebagai hidrat dan pada puncak 211,18 $^{\circ}$ C dimungkinkan adalah puncak dimana sulfamethazin mulai terlepas karena telah melewati titik leleh sulfamethazin.



Gambar 43. Grafik Energi (uV) vs Temperatur ($^{\circ}$ C) Co(II)-sulfamethazin

Analisis thermal ini mendukung formula kompleks mengandung beberapa molekul H₂O sehingga formula kompleks Co²⁺-sulfisoksazol yang mungkin yaitu [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O (n = 2, 3 atau 4), sedangkan formula Co²⁺-sulfamethazin yang mungkin adalah [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n =2 atau 3).

C. Karakteristik Kompleks

1. Spektra Elektronik

Spektra elektronik pada Gambar 26 (Hal 35) dan Gambar 33 (Hal 39) menunjukkan puncak serapan pada daerah 500 nm, hal ini mengindikasikan bahwa kompleks [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O (n = 2, 3, dan 4) dan kompleks [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n = 2 dan 3) mempunyai geometri oktahedral. Hal yang sama juga terjadi pada kompleks [Co(H₂O)₆]²⁺ yang mempunyai puncak serapan maksimum 515 nm (Lee,1994:964). Kompleks kobalt(II) dengan ligan [N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-diaminoethane]bis(1-(2-thienyl)4,4,4-trifluoro-1,3-buthanedionato)Cobalt(II)] atau [Co(thtf)₂me₄en] dengan puncak serapan pada panjang gelombang maksimum 518 nm (Tzavellas, Leandros, Chris, Constatin, Christine, 1997: 53-59).

Pada Tabel 13 menunjukkan pergeseran panjang gelombang maksimum kompleks [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O dan kompleks [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O yang terjadi sangat kecil mengindikasikan sulfisoksazol dan sulfamethazin merupakan ligan lemah dan perhitungan selengkapnya pada Lampiran 6.

Tabel 13. Panjang Gelombang Maksimum(λ_{maks}), Absorbansi (A) dan Absortivitas Molar (ϵ) untuk CoSO₄.7H₂O, [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O dan [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O

No	Formula Kompleks	Mr	λ_{maks} (nm)	ν (cm ⁻¹)	A	ϵ
1	CoSO ₄ .7H ₂ O	281,1	517,0	19.342	0,0887	4,43
2	[Co(slfs) ₃ (H ₂ O) ₃]SO ₄ .nH ₂ O	1044,97	515,5	19.398	0,0553	6,41
		1062,98	515,5	19.398	0,0553	6,52
		1080,99	515,5	19.398	0,0553	6,63
3	[Co(slfm) ₂ (H ₂ O) ₄]SO ₄ .nH ₂ O	817,73	515,3	19406	0,1766	9,29
		835,74	515,3	19406	0,1766	9,49

Salah satu karakteristik spektra kompleks oktahedral ditandai oleh harga absorptivitas molar (ϵ) yang rendah, berkisar 1–100 L.mol⁻¹.cm⁻¹ (Cotton and Wilkinson, 1988 : 744 -745). Harga absorptivitas molar (ϵ) kompleks [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O dan [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O relatif rendah yaitu 6,25 L.mol⁻¹.cm⁻¹ untuk [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O (n = 2, 3 atau 4) dan 9,39 L.mol⁻¹.cm⁻¹ untuk [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n = 2 atau 3).

Satu puncak serapan kompleks [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O dan [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O terjadi karena adanya transisi ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3) dan besarnya energi transisi kedua kompleks ditunjukkan oleh Tabel 14. Transisi yang lain ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ (ν_1) tidak teramati karena berada disekitar 1200 nm yaitu diluar jangkauan spektrofotometer UV-Vis. Transisi ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ (ν_2) juga tidak teramati karena tumpang tindih dengan transisi (ν_3) (Lee, 1994 : 964).

Tabel 14. Energi Transisi ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3) pada kompleks [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O dan [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O

No	Senyawa Kompleks	λ_{maks} (nm)	ν (cm ⁻¹)	Energi Transisi (kJ.mol ⁻¹)
1	[Co(slfs) ₃ (H ₂ O) ₃]SO ₄ .nH ₂ O	515,5	19.342	(19.398 x 1/83,7cm ⁻¹) =231,75 kJ.mol ⁻¹
2	[Co(slfm) ₂ (H ₂ O) ₄]SO ₄ .nH ₂ O	515,3	19.406	(19.406 x 1/83,7cm ⁻¹) =231,85 kJ.mol ⁻¹

Transisi dengan energi transisi yang paling kecil dan mempunyai panjang gelombang paling besar adalah transisi yang menunjukkan perkiraan harga 10 Dq (Δ_0). Energi transisi ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1) diperoleh dengan membandingkan energi transisi pada [Co(H₂O)₆]²⁺ yang ditunjukkan oleh Tabel 15 dan perhitungan selengkapnya pada Lampiran 7.

Tabel 15. Perkiraan Energi Transisi ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ (10 Dq) pada [Co(slfs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O dan [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O.

No	Senyawa Kompleks	ν (cm ⁻¹)	λ_{maks} (nm)	Perkiraan Energi Transisi (10 Dq) (kJ.mol ⁻¹)
1	[Co(slfs) ₃ (H ₂ O) ₃]SO ₄ .nH ₂ O	8015,7	515,5	95,76

2	[Co(slfm) ₂ (H ₂ O) ₄]SO ₄ .nH ₂ O	8002,4	515,3	95,60
---	--	--------	-------	-------

Dari Tabel 15 terlihat bahwa perkiraan harga 10 Dq untuk kompleks [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O sebesar 95,60 kJ.mol⁻¹, mendekati harga 10 Dq untuk kompleks [Co(H₂O)₆]²⁺, ini mengindikasikan bahwa sulfisoksazol dan sulfamethazin merupakan ligan lemah.

2. Sifat Kemagnetan

Hasil pengukuran momen magnet efektif (μ_{eff}) kompleks [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n = 2 dan 3) ditunjukkan oleh Tabel 16 dan perhitungan momen magnet selengkapnya pada Lampiran 5.

Tabel 16. Momen Magnet Efektif (μ_{eff}) kompleks [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n = 2 dan 3).

No	Kompleks	n	Mr	μ_{eff} rata-rata
1	[Co(sulfisoksazol) ₃ (H ₂ O) ₃]SO ₄ .nH ₂ O	2	1044,97	4,47(6)
		3	1062,98	4,73(6)
		4	1080,99	4,81(6)
2	[Co(sulfamethazin) ₂ (H ₂ O) ₄]SO ₄ .nH ₂ O	2	817,73	4,46(2)
		3	835,74	4,50(2)

Dari Tabel 16 terlihat bahwa harga momen magnet efektif (μ_{eff}) kompleks [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n = 2 dan 3) berada pada daerah 4,46(2) – 4,50(2) BM, ini mengindikasikan adanya tiga elektron yang tidak berpasangan sehingga kompleks berada pada spin tinggi dan bersifat paramagnetik.

Harga momen magnet efektif (μ_{eff}) kompleks Co(II) dengan struktur oktahedral pada umumnya berada pada daerah 4,3 - 5,2 BM (Szafran, *et al*, 1991 : 54), misalnya kompleks [Co(thzbp)₂][BF₄]₂. 3/2 H₂O (thzbp = 6-(thiazol-2-yl)-2,2'-bipyridine) yaitu 4,5 BM (Childs, Craig, Scudder, Goodwin, 1998 : 34), kompleks [N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-diaminoethane]bis(1-(2-thienyl)4,4,4-triflo

uro-1,3-buthanedionato)Cobalt(II)] atau [Co(thtf)₂me₄en] dengan momen magnet efektif sebesar 4,71 BM (Tzavellas, *et al.*, 1997 : 53 - 59). Dengan demikian kompleks [Co(slhs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O (n = 2, 3 dan 4) dan [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O (n = 2 dan 3) diperkirakan juga berstruktur oktahedral.

3. Voltametri Siklis

Voltamogram siklis CoSO₄.7H₂O ditunjukkan pada Gambar 31 (Halaman 38), [Co(slhs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O ditunjukkan oleh Gambar 32 (Halaman 38), dan [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O ditunjukkan oleh Gambar 40 (Halaman 43). Pada CoSO₄.7H₂O mengalami satu proses reduksi dan satu proses oksidasi. Proses reduksi terjadi pada 0,0417 Volt, kemudian teroksidasi pada -0,0476 Volt. Selisih potensial reduksi dan oksidasi (ΔE) sebesar 0,0893 Volt dan perbandingan arus anodik dan katodik $i_a/i_c = 2,20$ sehingga reaksi yang terjadi adalah *quasireversible* atau kurang reversibel

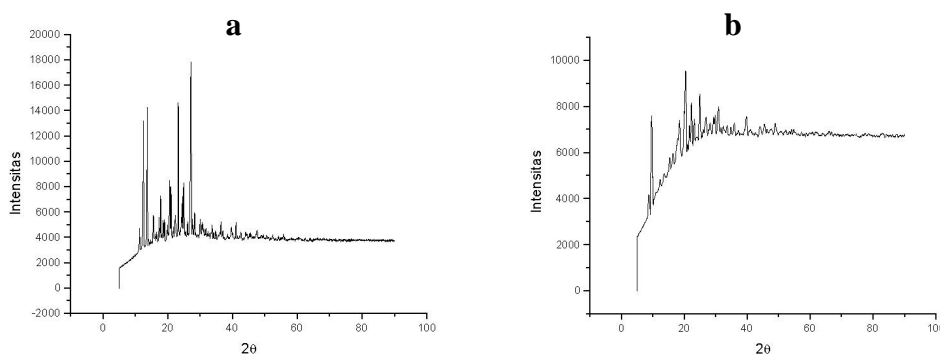
Kompleks [Co(slhs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O mengalami proses reduksi dan oksidasi, proses reduksi terjadi pada -0,195 Volt dan oksidasi terjadi pada -0,255 Volt. Selisih potensial reduksi dan oksidasi $\Delta E = 0,06$ Volt (n= 0,95) dan rasio $i_a/i_c = 1,298$ sehingga reaksi redoks yang terjadi adalah *quasi-reversible*. Perubahan voltamogram siklis mengindikasikan terbentuknya kompleks dan terjadinya transfer muatan dalam kompleks tersebut. Selisih potensial reduksi dan oksidasi yang lebih kecil daripada CoSO₄.7H₂O, ini mendukung hasil spektra elektronik dan spektra IR yang mengalami pergeseran sangat kecil sehingga menunjukkan sulfisoksazol merupakan ligan lemah dalam membentuk kompleks [Co(slhs)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O.

Kompleks [Co(slfm)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O terjadi satu proses reduksi dan satu kali proses oksidasi dengan potensial reduksi sebesar 0,0189 Volt dan potensial oksidasi sebesar -0,0703 Volt. Selisih potensial reduksi oksidasi $\Delta E = 0,0892$ Volt (n = 0,639) dan rasio $i_a/i_c = 4,28$ sehingga reaksinya adalah *quasi-reversible*. Perubahan voltamogram siklis CoSO₄.7H₂O mengindikasikan terbentuknya kompleks dan terjadinya transfer muatan dalam kompleks tersebut. Selisih potensial reduksi dan oksidasi sangat kecil, ini mendukung hasil spektra

elektronik dan spektra IR yang mengalami pergeseran sangat kecil, dengan demikian sulfamethazin merupakan ligan lemah dalam membentuk kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4. Difraksi Sinar X

Hasil pengukuran difraksi sinar X kompleks $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ditunjukkan oleh Gambar 44. Data yang diperoleh secara eksperimen dibandingkan dengan $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfisoksazol dan kobalt bis(benzothiazole)dibromida seperti ditunjukkan oleh Tabel 17.



Gambar 44. Spektra Difraksi Sinar X $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) dan $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b).

Tiga puncak terkuat (*strongest peak*) difraksi sinar X hasil kompleks $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dibandingkan dengan data puncak serapan *Joint Committee Powder on Diffraction Standards (JCPDS)* dari $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan sulfisoksazol. Puncak serapan kompleks yang diperoleh berbeda dengan logam dan ligan, sehingga dapat mendukung data terbentuknya kompleks dengan sulfisoksazol. Selanjutnya data puncak serapan terkuat dari $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dibandingkan dengan data *JCPDS* dari berbagai macam senyawa, maka diperoleh senyawa kobalt bis(benzothiazole)dibromida ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CoN}_2\text{S}_2$) yang puncak serapan dan intensitasnya mendekati dengan kompleks $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ seperti yang ditunjukkan oleh Tabel 17 (data selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran 10).

Tabel 17. Data puncak serapan terkuat dari $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfisoksazol, kompleks $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan kobalt bis(benzothiazole)dibromida ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CoN}_2\text{S}_2$).

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		sulfisoksazol		$[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CoN}_2\text{S}_2$	
d	I_0/I	d	I_0/I	d	I_0/I	d	I_0/I
4,3700	100	7,7200	100	3,29440	100	3,4307	100
5,4500	60	5,0700	85	3,83924	78	3,9721	88
4,0300	60	3,8700	85	6,53184	78	6,2730	64

Berdasarkan perbandingan tersebut dapat diperkirakan bahwa sistem kristal kompleks $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sesuai dengan sistem kristal kobalt-bis(benzothiazole)dibromida ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CoN}_2\text{S}_2$) yaitu berupa monoklinik yaitu mempunyai $a \neq b \neq c$ dan besar sudut $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$.

Tiga puncak serapan terkuat (*strongest peak*) difraksi sinar X hasil kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dibandingkan dengan data puncak serapan *Joint Committee Powder on Diffraction Standards (JCPDS)* dari $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan sulfamethazin maka terlihat bahwa puncak serapan kompleks yang diperoleh berbeda dengan logam dan ligannya, ini mengindikasikan terbentuknya kompleks kobalt(II) dengan sulfamethazin. Selanjutnya data puncak serapan terkuat dari $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dibandingkan dengan data *JCPDS* berbagai macam senyawa, maka diperoleh kobalt alumunium silikat hidrat $[\text{Co}_9\text{Al}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_5]$ yang puncak serapan dan intensitasnya mendekati dengan kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ seperti yang ditunjukkan oleh Tabel 18 (data selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran 10).

Tabel 18. Data puncak serapan terkuat $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfamethazin, kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan kobalt (II)alumunium silikat hidrat $[\text{Co}_9\text{Al}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_5]$

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		sulfametazin		$[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}_9\text{Al}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_5$	
d	I_0/I	d	I_0/I	d	I_0/I	d	I_0/I
4,3700	100	9,1944	999	9,3197	100	9,3770	999
5,4500	60	4,4695	276	4,3775	88	4,3260	217
4,0300	60	3,0652	135	2,5874	55	3,6081	119

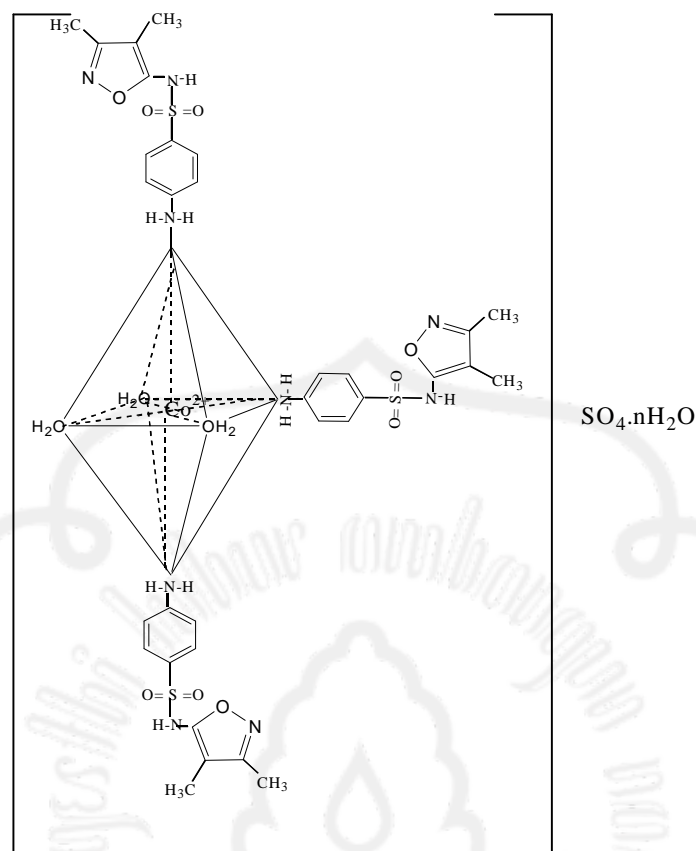
Dari perbandingan tersebut diperkirakan bahwa sistem kristal kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sesuai dengan sistem kristal kobalt alumunium silikat hidrat $[\text{Co}_9\text{Al}_3\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_5]$ yaitu berupa rhombohedral dengan $a = b = c$ dan besar sudut $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.

D. Perkiraan Struktur Kompleks

1. Perkiraan Struktur Kompleks $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Perkiraan formula kompleks Co(II)-sulfisoksazol dari pengukuran AAS adalah $\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_n(\text{SO}_4)$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ atau 7). Pengukuran daya hantar listrik diperoleh perbandingan muatan kation dan anion 1:1 yang menunjukkan SO_4^{2-} dalam kompleks Co-sulfisoksazol sebagai anion dan tidak terkoordinasi pada atom pusat Co(II). Pengukuran DTA menunjukkan bahwa dalam kompleks Co(II)-sulfisoksazol terdapat molekul H_2O yang lebih dari dua. Berdasarkan data tersebut, formula kompleks Co-sulfisoksazol adalah $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ atau 4).

Formula kompleks didukung oleh data momen magnet yang diperoleh sebesar $4,73(6) - 4,81(6)$ BM. Pergeseran IR pada daerah $3004,9 - 3008,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan pergeseran dari gugus N-H primer yang mengindikasikan adanya ikatan yang terjadi antara N-H primer pada sulfisoksazol dengan atom pusat Co(II). Perkiraan harga $10 Dq$ dari $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ adalah sebesar $8015,70 \text{ cm}^{-1}$ ($95,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) sehingga dapat diprediksikan kompleks berstruktur oktahedral. Perkiraan formula kompleksnya adalah $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ atau 4). Salah satu perkiraan formula kompleks yang mungkin ditunjukkan oleh Gambar 45.



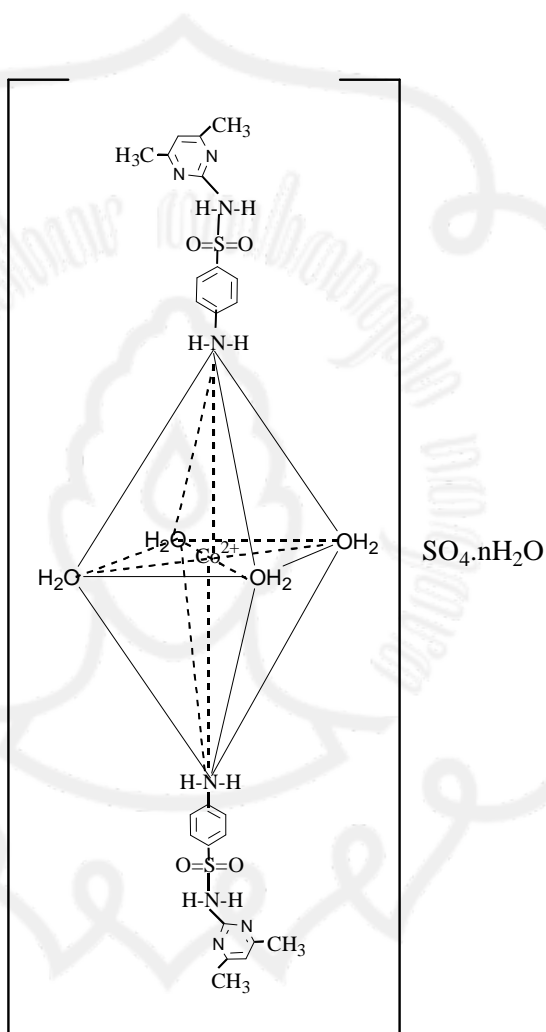
Gambar 45. Perkiraan Struktur $[\text{Co}(\text{slfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ dan 4).

2. Perkiraan struktur kompleks $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Formula kompleks Co(II)-sulfamethazin dari pengukuran AAS adalah $\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)$ ($n = 6$ atau 7) dan $\text{Co}(\text{slfm})_3(\text{SO}_4)$. Pengukuran daya hantar listrik diperoleh perbandingan muatan kation dan anion 1:1 yang menunjukkan SO_4^{2-} dalam kompleks sebagai anion dan tidak terkoordinasi pada atom pusat Co(II). Hasil pengukuran DTA menunjukkan bahwa dalam kompleks Co(II)-sulfamethazin terdapat molekul H_2O yang lebih dari dua. Berdasarkan data tersebut formula kompleks Co(II)-sulfamethazin yang mungkin adalah $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ atau 3).

Formula kompleks didukung oleh pengukuran momen magnet yang diperoleh sebesar $4,46(2) - 4,50(2)$ BM. Pergeseran IR pada daerah $3440,8 \text{ cm}^{-1}$, $3344,3 \text{ cm}^{-1}$ dan $3240,2 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3382,9 \text{ cm}^{-1}$, $3344,3 \text{ cm}^{-1}$ dan $3236,3 \text{ cm}^{-1}$ merupakan pergeseran NH_2^+ pada N-H primer yang mengindikasikan adanya ikatan yang terjadi antara N-H primer pada sulfamethazin dengan atom pusat

Co^{2+} . Perkiraan harga 10 Dq dari $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sebesar $8002,4 \text{ cm}^{-1}$ ($95,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) menunjukkan bahwa kompleks berstruktur oktahedral. Perkiraan formula kompleks yang paling mungkin adalah $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ atau 3). Salah satu perkiraan formula kompleksnya ditunjukkan oleh Gambar 46.



Gambar 46 . Perkiraan Struktur $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ atau 3)

BAB V

PENUTUP

A. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan:

1. Sintesis kompleks antara kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin dilakukan dengan perbandingan mol logam:ligan sebanyak 1 : 4 secara refluks selama 1 jam.
2. Perkiraan formula kompleks yang terbentuk $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ dan 4) dan $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ dan 3).
3. Sifat-sifat kompleks yang terbentuk antara kobalt(II) dengan sulfisoksazol dan sulfamethazin antara lain:
 - a. Spektra elektronik kompleks Co^{2+} -sulfisoksazol dan Co^{2+} -sulfamethazin menunjukkan kompleks berstruktur oktahedral dengan puncak transisi pada 515,50 nm dan 515,30 nm yaitu transisi ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3). Harga 10 Dq transisi ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (ν_1) untuk Co(II)-sulfisoksazol sebesar 95,76 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dan Co(II)-sulfamethazin sebesar 95,60 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - b. Kompleks bersifat paramagnetik dengan $\mu_{\text{eff}} = 4,77(3)$ untuk $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ dan 4) dan $\mu_{\text{eff}} = 4,48(2)$ untuk $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ dan 3).
 - c. Spektra IR mengindikasikan gugus N-H primer pada sulfisoksazol dan sulfamethazin terkoordinasi pada atom pusat Co(II).
 - d. Voltametri siklis $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ dan 4) dan $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ dan 3) menunjukkan terjadinya proses reduksi-oksidasi secara *quasi-reversible* dengan $\Delta E = 0,06$ Volt ($n = 0,95$) dan $\Delta E = 0,0892$ Volt ($n = 0,639$).
 - e. Sistem kristal kompleks $[\text{Co}(\text{sfls})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ dan 4) adalah monoklinik dan kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ dan 3) adalah rhombohedral.

B. Saran

Sebagai kelanjutan dari penelitian ini perlu dilakukan pengukuran kadar C, H, N, dan O dengan mikroanalisis dan kristalografi sinar X lebih lanjut untuk mempelajari jarak antar atom. Sifat elektrokimia dari kompleks kobalt perlu dipelajari lebih lanjut untuk mempelajari adanya transfer muatan atau reaksi redoks yang terjadi dengan voltametri siklis pada berbagai macam pelarut yang berbeda.



DAFTAR PUSTAKA

- Alzuet. G, J Casanova, S. Gracia-Granda, A. Guterrez-Rodriquez, and C. T .Supuran, 1998, "Copper Complexes Modelling The Interaction Between Benzolamida and Cu-Substituted Carbonic Anhydrase, Crystal Structure of [Cu(bz)(NH₃)₄] Complexes", *Inorganica Chimica Acta*, Vol 273, 334-338.
- Kartohadiprojo, 1999, *Kimia Fisika.*, Jilid 2, edisi Ke-2, Jakarta Erlangga, Terjemahan : *Physical Chemistry*, Atkins, P.W, 1990, Oxford University Press, Oxford.
- Bacchi. A.M, Carcelli. M, Gabba. L, Ianelli. S, Pellagatti, P, Pellizzi. G, and Rogolino, 2003, "Synthesis, Characterization and X Ray Structure of Palladium(II) and Nickel(II) Complexes of Tetrahedral Pyrolle Containing Ligands", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 342. 229-235.
- Barrow, M. Gordon, 1998, *Physical Chemistry*, New York Mc Graw-Hill Inc.
- Castillo. Oscar, Luque. Antonio, Raman. Pascual, Lloret. Fransesc, Julve. Miguel, 2001, "Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of One-Dimensional Oxalato_Bridged Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes with n-Aminopyridine (n=2-4) as Terminal Ligand", *Inorganic Chemistry*, Vol. 40, 5526 - 5535.
- Childs, B.J, Craig D.C, Scudder M.L, Goodwin H.A. 1998, ' Structural and Electronic Studies of The Coordination of 6-(thiazol-2-yl)-2,2''-bipyridine and Related System to Fe(II), Co(II) and Ni(II)', *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 274, 32 - 41.
- Clarke, L.J, 1985, *Surface Cristalography*, John Wiley and Sons. New York.
- Considine, D. M. and Considine, G.D, 1994, *Van Nostrand Reinhold Encyclopedia of Chemistry*, Fourth Edition, Van Nostrad Reinhold Company. New York.

- Cotton, F.A and Wilkinson, Geoffrey .1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley and Sons Inc. New York.
- Cotton. F.A, Wilkinson. Geoffrey, and Paul L. Gauss, 1995, *Inorganic Chemistry*, Third Edition, John Wiley and Sons Inc. New York.
- Day, M. C and Selbin, J. 1985, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Second Edition, East - West press, New Delhi.
- English. J, Cassidy,. H.G, and Baird. R.L, 1971, *Principles of Organic Chemistry*, Fourth Edition , MacGraw-Hill Book. New York.
- Esther. R, Cueva. Acuna, Faure. Rene, Nuria. A, Cabeza. Illan, Sonia. B, Pulido. Jimenez, Miguel. N, Carretero. Moreno, Olozabal. Miguel Quiros, 2003, "Synthesis and Characterization of new Complexes, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 342, 209 - 218.
- Pudjaatmaka, A. H, 1989, *Kimia Organik*, Jilid I, Edisi Ke-3, Erlangga Jakarta, Terjemahan : *Organic Chemistry*, Fessenden, R.J and Fessenden, J. S, 1986, Third Edition, Wadsworth Inc. California.
- Greenwood, N. N. and Earnshaw A, 1984, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Tokyo.
- Grobeimann, G and Jolly. P.W, 1998, " η^3 -Allyl-cobalt(II)complexes", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 270, 60 - 67.
- Hapsari, A.W, 2004, *Sintesis dan Karakterisasi Kompleks Heksasulfathiazol kobalt(II)klorida.nHidrat (n = 1, 2, 3, 4, 5, atau 6) dan Heksasulfaguanidin kobalt(II)klorida.nHidrat (n = 2, 3, 4, 5 atau 6)*, Skripsi Jurusan Kimia FMIPA UNS, Surakarta.
- Hendayana. S, Kadarohmah. A, Sumarna. AA, Supriatna. A, 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, Edisi Ke-1, IKIP Semarang Press, Semarang.
- Huheey, J.E and Keither, R.L, 1993, *Inorganic Chemistry*, Fourth Edition. Hamper Collins College Publisher, New York.

- Hartono, A. J. dan Victor. P, 1986, *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik*, Erlangga, Jakarta.
- Jolly, W. L, 1991, *Modern Inorganic Chemistry*, Second Edition Mc Graw-Hill Inc, New York.
- Kemp. W, 1987, *Organic Spectroscopy*, Second Edition, Macmillan Publishers, London.
- Lagowsky, J. J, 1993, *Encyclopedia of Chemistry*, Mac Millan Reference, New York.
- Lee, J. D, 1994, *Consise Inorganic Chemistry*, Fouth Edition, Chapman and Hall, London.
- Macias, B, Villa. M. V, Garcia I, Castineiras A, Borrás J, and Marin, R.J, 2003, "Copper Complexes with Sulfonamides: Crystal Structure and Interaction with pUC18 Plasmid and Hydrogen Peroxide", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 342, 241 - 246.
- Otter, C. A, Couchman, Jeffery. J. C, Mann. K..L.V, Psillakis, Ward. M. D, 1998, "Complexes of a New Bidentate Chelating Pyridyl/Sulfonamide Ligand with Copper(II), Cobalt(II) and Palladium(II): Crystal Structures and Spectroscopic Propeerties", *Inorganica Chimica Acta*, Vol.278, 178 - 184.
- Pavia, L. Donald, Lampmann, M. Gary and Kriz George, 2000, *Introduction to spectroscopy*, Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Washington.
- Porterfield, W.W, 1984, *Inorganic Chemistry*, Addison-Weslet Publishing Company Inc, Canada.
- Rivai, Harrizul, 1995, *Asas Pemeriksaan Kimia*, UI Press, Jakarta.
- Sharpe, G. A, 1992, *Inorganic Chemistry*, Third Edition, Oxford University Press. Oxford.

- Shur. D, Didier. L, Helen. Stocli Evans, Alex, v. Z, 2002, "Enantiopure Terdentate N-Donor Ligands and Their Fe(II) and Co(II) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 341,17 - 24.
- Skoog, A. D, Holler, F. J, Nieman, T. T, 1998, *Principles of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, Thomson Learning Inc, Australia.
- Smith, W. F,1993, *Foundation of Materials Science and Engineering*, Second Edition, Mc Graw-Hill Inc, USA.
- Thompson, A.M.W.C, Bardwell, D.A, Jeffery, J.C, and Ward, M.D, 1998, "Complexes of The Terdentate N-donor Ligand 6-(2-aminophenyl)-2,2'-bipyridine(L): Crystal structure of Mononuclear $[ZnL_2][PF_6]_2$ and tetranuclear $[CuL(MeCN)]_4(\mu^4-PO_4)[PF_6]_5$ Containing an Unusual μ^4 -bridging phosphate ion", *Inorganica Chimica Acta*, Vol.267, 239-247.
- Tjay, T. H. dan K. Rahardja, 2002, *Obat-obat Penting, Khasiat, Penggunaan, dan Efek-Efek Sampingnya*, Edisi Kelima, PT. Gramedia, Jakarta.
- Tzavellas. L, Chris. T, Constatin, K.A, Christine, J. C, 1997, Configurational Preferences of two 1,2-diamine adducts of-bis(1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)cobalt(II), *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 262, 53 - 59.
- Szafran. Z, Pie, R.M, Singh, M.M, 1991, *Microscale Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc, Canada.
- Willard, H. H, Lynne, L. M, John, A. Dean, Frank, A. S, 1988, *Instrumental Methods of Analysis*, Seventh Edition, Wadsworth Publishing Company. Belmont, California.

LAMPIRAN 1

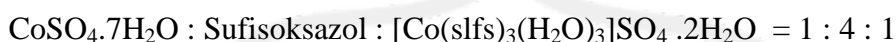
Perhitungan Rendemen Hasil Sintesis Kompleks

1. Kompleks Kobalt(II) dengan Sulfisoksazol (slfs)

Persamaan reaksi sintesis kompleks kobalt(II) dengan Sulfisoksazol adalah:



Dari persamaan reaksi diatas diperoleh perbandingan mol:



Dalam sintesis digunakan :



maka secara stoikiometri jumlah $[\text{Co}(\text{slfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang dihasilkan adalah :

$$\begin{aligned} 1 \text{ mmol} &= 2 \cdot 10^{-3} \times 1044,97 \text{ g} \\ &= 2,089 \text{ g} \end{aligned}$$

Jumlah $[\text{Co}(\text{slfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hasil percobaan adalah 1,855 g.

$$\text{Rendemen} = \frac{1,855 \text{ g}}{2,089 \text{ g}} \times 100\% = 88,79 \%$$

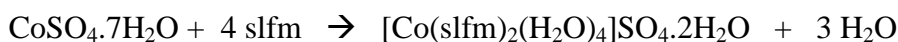
Dengan cara yang sama, rendemen hasil sintesis untuk formula $[\text{Co}(\text{sulfisoksazol})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{Co}(\text{sulfisoksazol})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dapat dihitung, hasilnya ditunjukkan oleh Tabel 1.

Tabel 1. Rendemen Hasil Sintesis Kompleks $[\text{Co}(\text{sulfisoksazol})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

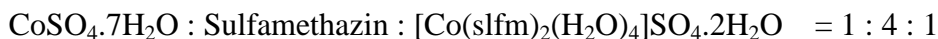
No	Formula Kompleks	Mr	Rendemen %	Rendemen rata-rata
1	$[\text{Co}(\text{slfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1044,97	88,79	87,30%±1,20
2	$[\text{Co}(\text{slfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1062,98	87,29	
3	$[\text{Co}(\text{slfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1080,99	85,83	

2. Kompleks Kobalt(II) dengan Sulfamethazin (slfm)

Persamaan reaksi sintesis kompleks kobalt(II) dengan Sulfamethazin adalah:



Dari persamaan reaksi diatas diperoleh perbandingan mol:



Dalam sintesis digunakan :



maka secara stoikiometri jumlah $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang dihasilkan adalah :

$$2 \text{ mmol} = 2 \cdot 10^{-3} \times 817,73 \text{ g} \\ = 1,635 \text{ g}$$

Jumlah $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hasil percobaan adalah 1,323 g.

$$\text{Rendemen} = \frac{1,323 \text{ g}}{1,635 \text{ g}} \times 100\% = 80,91 \%$$

Dengan cara yang sama, rendemen hasil sintesis untuk formula kompleks $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{Co}(\text{slfm})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ dapat dihitung, hasilnya ditunjukkan oleh Tabel2.

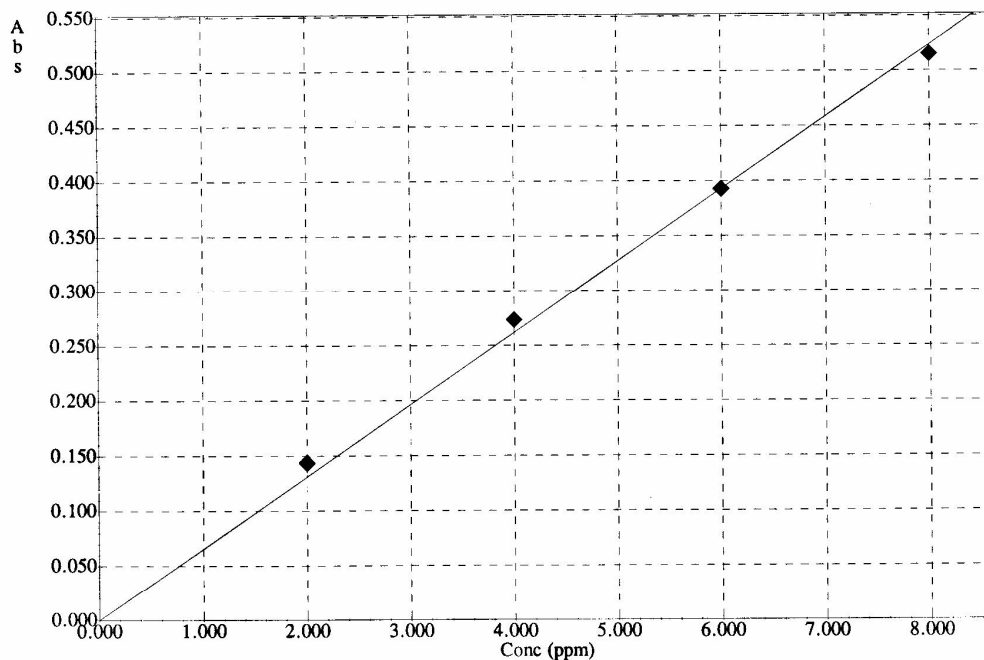
Tabel 2. Rendemen Hasil Sintesis $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

No	Formula Kompleks	Mr	Rendemen %	Rendemen rata-rata
1	$[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	817,73	80,91	80,03%± 0,88
2	$[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	835,74	79,15	

LAMPIRAN 2

Pengukuran Kadar Kobalt dalam Kompleks dengan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS)

Pengukuran kadar kobalt dalam kompleks dengan menggunakan AAS dilakukan pada panjang gelombang 240,7 nm. Larutan baku dibuat dengan melarutkan 0,493 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam HCl 0,1 N sampai 100 mL sehingga diperoleh larutan standar Co 1000 ppm. Dari larutan standar ini diambil 10 ml dan diencerkan menjadi 100 mL sehingga diperoleh larutan standar Co 100 ppm. Kemudian diambil 1, 2, 3, dan 4 mL masing-masing diencerkan menjadi 50 mL. Dari larutan standar ini kemudian dibuat kurva kalibrasi dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 1.



$$\text{Abs} = 0.0655 \text{Conc} + 0 \quad r = 0.9999$$

<u>CONC</u>	<u>ABS</u>
2.0000	0.1436
4.0000	0.2733
6.0000	0.3925
8.0000	0.5150

Gambar 1. Kurva larutan standar Co^{2+} pada konsentrasi 2 – 8 ppm.

Larutan sampel dibuat dengan cara menimbang kompleks dan dilarutkan HCl 0,1 N sampai batas 50 mL. Untuk Co(II)sulfamethazin, dari 50 mL tersebut di ambil 5 mL dan di encerkan menjadi 25 mL. Larutan sampel ini dibuat dengan konsentrasi antara 2 sampai 8 ppm. Setiap sampel dibuat tiga larutan, kemudian konsentrasi kobalt dari setiap larutan sampel diukur dan diperoleh data, yang ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Konsentrasi Kobalt dalam Larutan Sampel

Sampel	Perb Mol	Berat Sampel (mg)	Volume Sampel (mL)	Konsentrasi Co hasil pengukuran (ppm)
Co(II) dengan Sulfisoksazol	1:4	4	50	4,179
		6	50	6,585
		7	50	7,231
Co(II) dengan Sulfamethazin	1:4	5	50	2,920
		8	50	5,311
		5	50	3,452

Dari data pada Tabel 3 diatas, kadar kobalt dalam masing-masing sampel dapat diketahui dari perhitungan berikut:

$$\text{Konsentrasi Co (ppm)} = \frac{\text{Berat Co (mg)}}{\text{Volume Larutan (L)}}$$

$$\text{Berat Co (mg)} = \text{konsentrasi Co (ppm)} \times \text{volume larutan (mL)} \times 10^{-3}$$

sehingga:

$$\% \text{ Co} = \frac{\text{Berat Co (mg)}}{\text{Berat sampel (mg)}} \times 100 \%$$

Hasil perhitungan kadar kobalt dalam masing-masing sampel disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Penentuan Presentase Logam Co

Sampel	Perb Mol	% Co	%Co rata-rata
Co(II) dengan Sulfisoksazol	1:4	5,22% 5,48% 5,16%	5,28%±0,14
Co(II) dengan Sulfamethazin	1:4	5,83 % 6,63% 6,90%	6,45%±0,45



LAMPIRAN 3

Pengukuran Daya Hantar Listrik dengan Konduktivimeter

Tabel 5. Daya Hantar Listrik Larutan Standar dan Sampel Kompleks dalam Metanol.

No	Larutan	Pelarut	Mr	k	k^*	Λ	$\Lambda_{rata-rata}$	Kat: An
1	Metanol	Metanol	32,04	1	0	0	0	-
2	NiSO ₄ .6H ₂ O	Metanol	262,86	2	1	1	1	1:1
3	CuSO ₄ .7H ₂ O	Metanol	249,68	4	3	3	3	1:1
4	CuCl ₂ .2H ₂ O	Metanol	170,48	58	57	57	57	2:1
5	NiCl ₂ .6H ₂ O	Metanol	237,71	97	96	96	96	2:1
6	AlCl ₃ .6H ₂ O	Metanol	241,45	184	183	183	183	3:1
7	FeCl₃.6H₂O	Metanol	270,30	194	193	193	193	3:1
8	Co(slfs)₃(H₂O)₅(SO₄)	Metanol	1044,97	4	3	2,90	2,950(4)	1:1
9	Co(slfs)₃(H₂O)₆SO₄	Metanol	1062,98	4	3	2,95		
10	Co(slfs)₃(H₂O)₇(SO₄)	Metanol	1080,99	4	3	3,00		
11	Co(slfm) ₂ (SO ₄)(H ₂ O) ₆	Metanol	817,73	5	4	3,98	3,975(0)	1:1
12	Co(slfm) ₂ (SO ₄)(H ₂ O) ₇	Metanol	835,74	5	4	3,97		

k = daya hantar ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Harga Λ pada Tabel 6 diperoleh dari persamaan:

$$\Lambda = \frac{k^*}{1000 C}$$

Keterangan:

k^* = daya hantar spesifik terkoreksi = $K - K_{\text{pelarut}}$ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Λ = daya hantar molar ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).

C = konsentrasi larutan ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

LAMPIRAN 4

Pengukuran Sampel Kompleks dengan *Differential Thermal Analyzer* (DTA)

Tabel 6. Kondisi Pengukuran Sampel Kompleks dengan DTA.

No	Kondisi	CoSO ₄ ·7H ₂ O	[Co(slhs) ₃ (H ₂ O) ₃]SO ₄ ·nH ₂ O	[Co(slfm) ₂ (H ₂ O) ₂]SO ₄ ·nH ₂ O
1	Berat Sampel(mg)	10,00	10,00	10,00
2	Sel	Platinum	Platinum	Platinum
3	Tekanan Gas	Nitrogen	Nitrogen	Nitrogen
4	Kecepatan Alir(ml/menit)	3	3	3
5	Kecepatan Alir(ml/menit)	20,30	20,30	20,30
	Suhu Penahanan (° C)	100, 200, 300	100, 200, 300	100, 200, 300

LAMPIRAN 5

Penentuan Momen Magnet Efektif

Hasil pengukuran kerentanan magnetik kedua kompleks ditunjukkan oleh Tabel 7.

Tabel 7. Hasil Pengukuran Kerentanan Magnetik.

No	Kompleks	L (mm)	M (g)	T (°C)	χ_g (cgs)
1	[Co(slhs) ₃ (H ₂ O) ₃]SO ₄ ·nH ₂ O	21	0,093	23	8,745·10 ⁻⁶
		21	0,095	23	8,637·10 ⁻⁶
		21	0,092	23	8,224·10 ⁻⁶
2	[Co(slfm) ₂ (H ₂ O) ₄]SO ₄ ·nH ₂ O	20	0,086	23	9,786·10 ⁻⁶
		20	0,087	23	9,776·10 ⁻⁶
		20	0,084	23	9,579·10 ⁻⁶

Keterangan:

L = tinggi sampel dalam tabung MSB (mm).

M = berat sampel dalam tabung MSB (gram).

χ_g = kerentanan massa (cgs).

T = suhu pada waktu pengukuran (°C).

Kerentanan molar (χ_M) dengan persamaan:

$$\chi_M = \chi_g \times Mr$$

dimana Mr adalah massa molekul relatif dari kompleks yang diukur.

Kerentanan terkoreksi χ_A dapat dihitung dengan persamaan:

$$\chi_A = \chi_M - \chi_L$$

χ_L adalah faktor koreksi diamagnetik. Faktor koreksi diamagnetik untuk beberapa ion dan molekul ditunjukkan pada Tabel 4.

Besarnya momen magnetik dihitung berdasarkan persamaan:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_A \cdot T)^{1/2} \text{ BM.}$$

1. Kompleks $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Data pertama untuk $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$\chi_g = 8,74 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$$

$$Mr = 1044,97$$

$$\chi_M = \chi_g \times Mr$$

$$\chi_M = 8,74 \cdot 10^{-6} \times 1044,97 = 9,13 \cdot 10^{-3}$$

Koreksi Diamagnetik:

Co^{2+}	= 1	x $(-13 \cdot 10^{-6})$	= $-13 \cdot 10^{-6}$
H_2O	= 5	x $(-13 \cdot 10^{-6})$	= $-65 \cdot 10^{-6}$
SO_4^{2-}	= 1	x $(-40,1 \cdot 10^{-6})$	= $-40,1 \cdot 10^{-6}$
C	= 33	x $(-6,1 \cdot 10^{-6})$	= $-198 \cdot 10^{-6}$
H	= 39	x $(-2,93 \cdot 10^{-6})$	= $-114,27 \cdot 10^{-6}$
N	= 9	x $(-4,61 \cdot 10^{-6})$	= $-41,49 \cdot 10^{-6}$
S	= 3	x $(-15 \cdot 10^{-6})$	= $-45 \cdot 10^{-6}$
O	= 9	x $(-4,61 \cdot 10^{-6})$	= $-41,49 \cdot 10^{-6}$

$$\Sigma \chi_L = -5,58 \cdot 10^{-4}$$

$$\chi_A = \chi_M - \chi_L$$

$$= 9,13 \cdot 10^{-3} - (-5,58 \cdot 10^{-4})$$

$$= 9,68 \cdot 10^{-3} \text{ cgs.}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_A \cdot T)^{1/2} \text{ BM.}$$

$$= 2,828 (9,68 \cdot 10^{-3} \times 296,15)^{1/2}$$

$$= 4,79 \text{ BM}$$

Dengan cara yang sama, harga μ_{eff} dan μ_{eff} rata-rata untuk formula $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dapat dihitung, hasilnya ditunjukkan oleh Tabel 8.

Tabel 8. Harga μ_{eff} pada Beberapa Harga χ_g dari Sampel Kompleks $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

No	Kompleks	Mr	χ_g	χ_M	χ_A	μ_{eff}	μ_{eff} rata-rata
1	$[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1044,97	$8,740 \cdot 10^{-6}$	$9,633 \cdot 10^{-3}$	$9,691 \cdot 10^{-3}$	4,79	4,73
			$8,637 \cdot 10^{-6}$	$8,743 \cdot 10^{-3}$	$9,301 \cdot 10^{-3}$	4,76	\pm
			$8,224 \cdot 10^{-6}$	$8,593 \cdot 10^{-3}$	$9,151 \cdot 10^{-3}$	4,65	0,06
2	$[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1062,98	$8,740 \cdot 10^{-6}$	$9,290 \cdot 10^{-3}$	$9,840 \cdot 10^{-3}$	4,83	4,77
			$8,637 \cdot 10^{-6}$	$9,180 \cdot 10^{-3}$	$9,730 \cdot 10^{-3}$	4,80	\pm
			$8,224 \cdot 10^{-6}$	$8,741 \cdot 10^{-3}$	$9,290 \cdot 10^{-3}$	4,69	0,06
3	$[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1080,99	$8,740 \cdot 10^{-6}$	$9,444 \cdot 10^{-3}$	$10,00 \cdot 10^{-3}$	4,87	4,81
			$8,637 \cdot 10^{-6}$	$9,336 \cdot 10^{-3}$	$9,900 \cdot 10^{-3}$	4,84	\pm
			$8,224 \cdot 10^{-6}$	$8,890 \cdot 10^{-3}$	$9,460 \cdot 10^{-3}$	4,73	0,06

2. Kompleks $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Data pertama untuk $[\text{Co}(\text{sflm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\chi_g = 9,786 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$$

$$\text{Mr} = 817,73$$

$$\chi_M = \chi_g \times \text{Mr}$$

$$\chi_M = 9,786 \cdot 10^{-6} \times 817,73 = 9,13 \cdot 10^{-3}$$

Koreksi Diamagnetik:

$$\begin{aligned}
 \text{Co}^{2+} &= 1 \times (-13 \cdot 10^{-6}) = -13 \cdot 10^{-6} \\
 \text{H}_2\text{O} &= 6 \times (-13 \cdot 10^{-6}) = -78 \cdot 10^{-6} \\
 \text{SO}_4^{2-} &= 1 \times (-40,1 \cdot 10^{-6}) = -40,1 \cdot 10^{-6} \\
 \text{C} &= 24 \times (-6,1 \cdot 10^{-6}) = -144 \cdot 10^{-6} \\
 \text{H} &= 28 \times (-2,93 \cdot 10^{-6}) = -82,04 \cdot 10^{-6} \\
 \text{N} &= 8 \times (-4,61 \cdot 10^{-6}) = -36,88 \cdot 10^{-6} \\
 \text{S} &= 4 \times (-15 \cdot 10^{-6}) = -60 \cdot 10^{-6} \\
 \text{O} &= \frac{4 \times (-4,61 \cdot 10^{-6})}{4} = -18,44 \cdot 10^{-6} + \\
 &\qquad \qquad \qquad \Sigma\chi_L = -4,72 \cdot 10^{-4}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_A &= \chi_M - \chi_L \\
 &= 9,13 \cdot 10^{-3} - (-4,72 \cdot 10^{-4}) \\
 &= 8,47 \cdot 10^{-3} \text{ cgs.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{eff}} &= 2,828 (\chi_A \cdot T)^{1/2} \text{ BM.} \\
 &= 2,828 (8,47 \cdot 10^{-3} \times 296,15)^{1/2} \\
 &= 4,48 \text{ BM}
 \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama, harga μ_{eff} dan μ_{eff} rata-rata untuk formula $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dapat dihitung, hasilnya ditunjukkan oleh Tabel 9.

Tabel 9. Harga μ_{eff} pada Beberapa Harga χ_g dari Sampel Kompleks $[\text{Co}(\text{slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

N o	Kompleks	Mr	χ_g	χ_M	χ_A	μ_{eff}	μ_{eff} rata rata
1	[Co(slfm) ₂ (H ₂ O) ₄] SO ₄ .2H ₂ O	817,73	9,786.10 ⁻⁶	8,00.10 ⁻³	8,47.10 ⁻³	4,48	4,46 ± 0,02
			9,776.10 ⁻⁶	7,99.10 ⁻³	8,46.10 ⁻³	4,47	
			9,579.10 ⁻⁶	7,83.10 ⁻³	8,30.10 ⁻³	4,43	
2	[Co(slfm) ₂ (H ₂ O) ₄] SO ₄ .3H ₂ O	835,74	9,786.10 ⁻⁶	8,17.10 ⁻³	8,62.10 ⁻³	4,52	4,50 ± 0,02
			9,776.10 ⁻⁶	8,17.10 ⁻³	8,62.10 ⁻³	4,52	
			9,579.10 ⁻⁶	8,00.10 ⁻³	8,45.10 ⁻³	4,47	

LAMPIRAN 6

Perhitungan Nilai Absorptivitas Molar

Hukum Lambert-Beer menyatakan:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Keterangan:

A = absorbansi

ϵ = absorptivitas molar ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

b = jarak yang ditempuh sinar (cm).

C = konsentrasi ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Maka dapat dihitung besarnya absorptivitas molar $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{Sulfisoksazol})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{Co}(\text{Sulfamethazin})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1. Spektra Elektronik $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam Metanol

$$A = 0,0887$$

$$B = 1 \text{ cm}$$

$$C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Maka:

$$\epsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,0887}{1 \times 2 \cdot 10^{-2}} = 4,43 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

2. Spektra Elektronik $[\text{Co}(\text{Sulfisoksazol})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Data pertama untuk $[\text{Co}(\text{sifs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$A = 0,0552$$

$$B = 1 \text{ cm}$$

$$C = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Maka:

$$\epsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,0552}{1 \times 8,6 \cdot 10^{-3}} = 6,41 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Dengan cara yang sama, harga absorptivitas molar untuk formula kompleks $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dapat dihitung, hasilnya ditunjukkan oleh Tabel 10.

Tabel 10. Harga Absorptivitas Molar Kompleks $[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

No	Kompleks	Mr	A	C(M)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
1	$[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1044,97	0,0552	$6,81 \cdot 10^{-3}$	6,41
2	$[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1062,98	0,0552	$8,46 \cdot 10^{-3}$	6,52
3	$[\text{Co}(\text{sfs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1080,99	0,0552	$8,32 \cdot 10^{-3}$	6,63

3. Spektra Elektronik $[\text{Co}(\text{Sulfamethazin})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Data pertama untuk $[\text{Co}(\text{Sulfamethazin})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$A = 0,0552$$

$$B = 1 \text{ cm}$$

$$C = 0,019 \text{ M}$$

Maka:

$$\epsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,1766}{1 \times 0,019} = 9,29 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Dengan cara yang sama, harga absorptivitas molar untuk formula kompleks $[\text{Co}(\text{Sulfamethazin})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dapat dihitung, hasilnya ditunjukkan oleh Tabel 11.

Tabel 11. Harga Absorptivitas Molar Kompleks $[\text{Co}(\text{Slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

No	Kompleks	Mr	A	C(M)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
1	$[\text{Co}(\text{Slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	817,73	0,1766	0,0190	9,29
2	$[\text{Co}(\text{Slfm})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	835,74	0,1766	0,0186	9,49

LAMPIRAN 7

Perhitungan Energi Pembelahan Kompleks

1. Kompleks $[\text{Co}(\text{Sulfisoksazol})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Perbandingan bilangan gelombang teoritis = eksperimen

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} \text{teoritis} = \frac{\nu_3}{\nu_1} \text{eksperimen}$$

$$\frac{19.400}{8000} = \frac{19.392}{\nu_1} \text{eksperimen}$$

$$2,42 = \frac{19.392}{\nu_1} \text{eksperimen}$$

$$\nu_1 \text{eksperimen} = 8015,70 \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta_0 = \frac{8015,70}{83,7} \times 1 \text{kJ/mol} = 95,76 \text{kJ/mol}$$

Jadi energi pembelahan Δ_0 kompleks $[\text{Co}(\text{sifs})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 95,76 \text{kJ/mol}$

2. Kompleks $[\text{Co}(\text{Sulfamethazin})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{\nu_3}{\nu_1} \text{teoritis} = \frac{\nu_3}{\nu_1} \text{eksperimen}$$

$$\frac{19.400}{8000} = \frac{19.406}{\nu_1} \text{eksperimen}$$

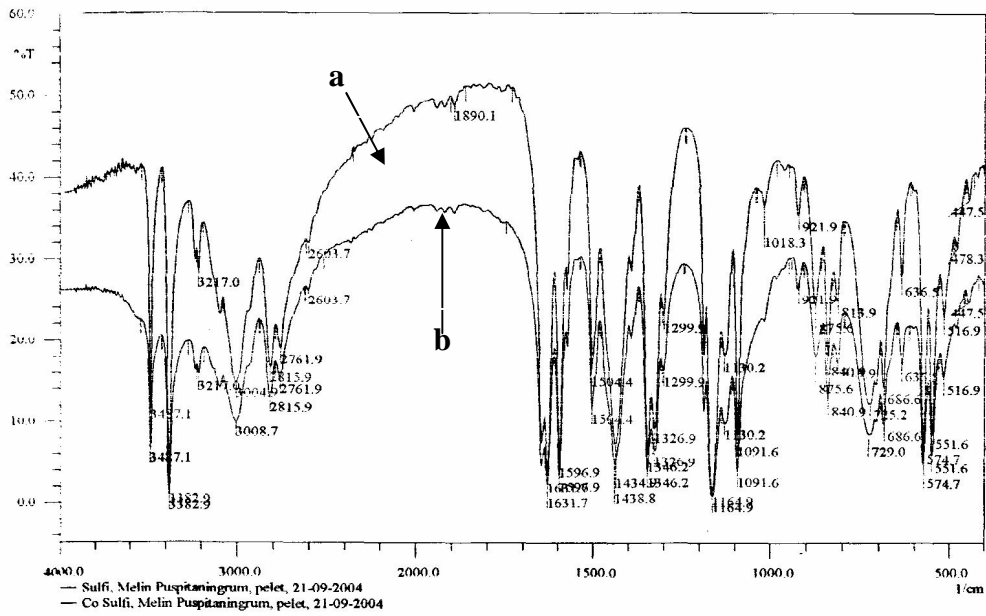
$$2,42 = \frac{19.406}{\nu_1} \text{eksperimen}$$

$$\nu_1 \text{eksperimen} = 8002,47 \text{cm}^{-1}$$

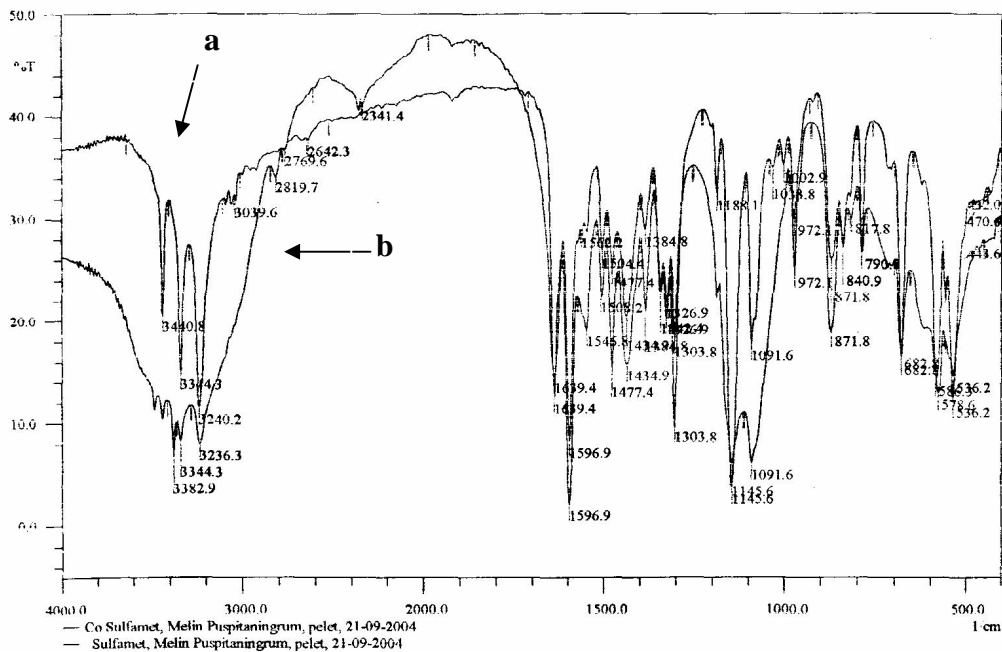
$$\Delta_0 = \frac{8002,4}{83,7} \times 1 \text{kJ/mol} = 95,60 \text{kJ/mol}$$

Energi pembelahan Δ_0 kompleks $[\text{Co}(\text{sifm})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 95,60 \text{kJ/mol}$

LAMPIRAN 8 Spektra Infra Merah



Gambar 2. Spektra Infra Merah Ligan Sulfisoksazol (a) dan kompleks $[Co(\text{sulfisoksazol})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b).



Gambar 3. Spektra Infra Merah Ligan Sulfamethazin (a) dan kompleks $[Co(\text{sulfamethazin})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b).

LAMPIRAN 9

Pengukuran Potensial Reduksi-Oksidasi dengan Alat Polarografi

1. Kompleks [Co(sulfisoksazol)₃(H₂O)₃]SO₄.nH₂O

Reduksi

E reduksi = -0,195 V

$i_c = 3,85 \cdot 10^{-9}$

Oksidasi

E oksidasi = -0,255 V

$i_a = 5 \cdot 10^{-9}$

$\Delta E = E \text{ reduksi} - E \text{ oksidasi}$

$= -0,195 - (-0,255)$

$= \mathbf{0,06 \text{ V}}$

$\frac{i_a}{i_c} = \frac{6,6710^{-9}}{6,2510^{-9}}$

$\Delta E = \frac{0,057}{n}$

$\frac{i_a}{i_c} = \mathbf{1,298}$

$0,06 = \frac{0,057}{n}$

$n = \mathbf{0,95}$

2. Kompleks [Co(sulfamethazin)₂(H₂O)₄]SO₄.nH₂O

Reduksi

E reduksi = 0,0189 V

$i_c = 5,65 \cdot 10^{-9}$

Oksidasi

E oksidasi = -0,073 V

$i_a = 2,42 \cdot 10^{-9}$

$\Delta E = E \text{ reduksi} - E \text{ oksidasi}$

$\Delta E = 0,0189 - (-0,0703)$

$\Delta E = \mathbf{0,0892 \text{ V}}$

$\Delta E = \frac{0,057}{n}$

$\frac{i_a}{i_c} = \frac{2,4210^{-8}}{5,6510^{-9}}$

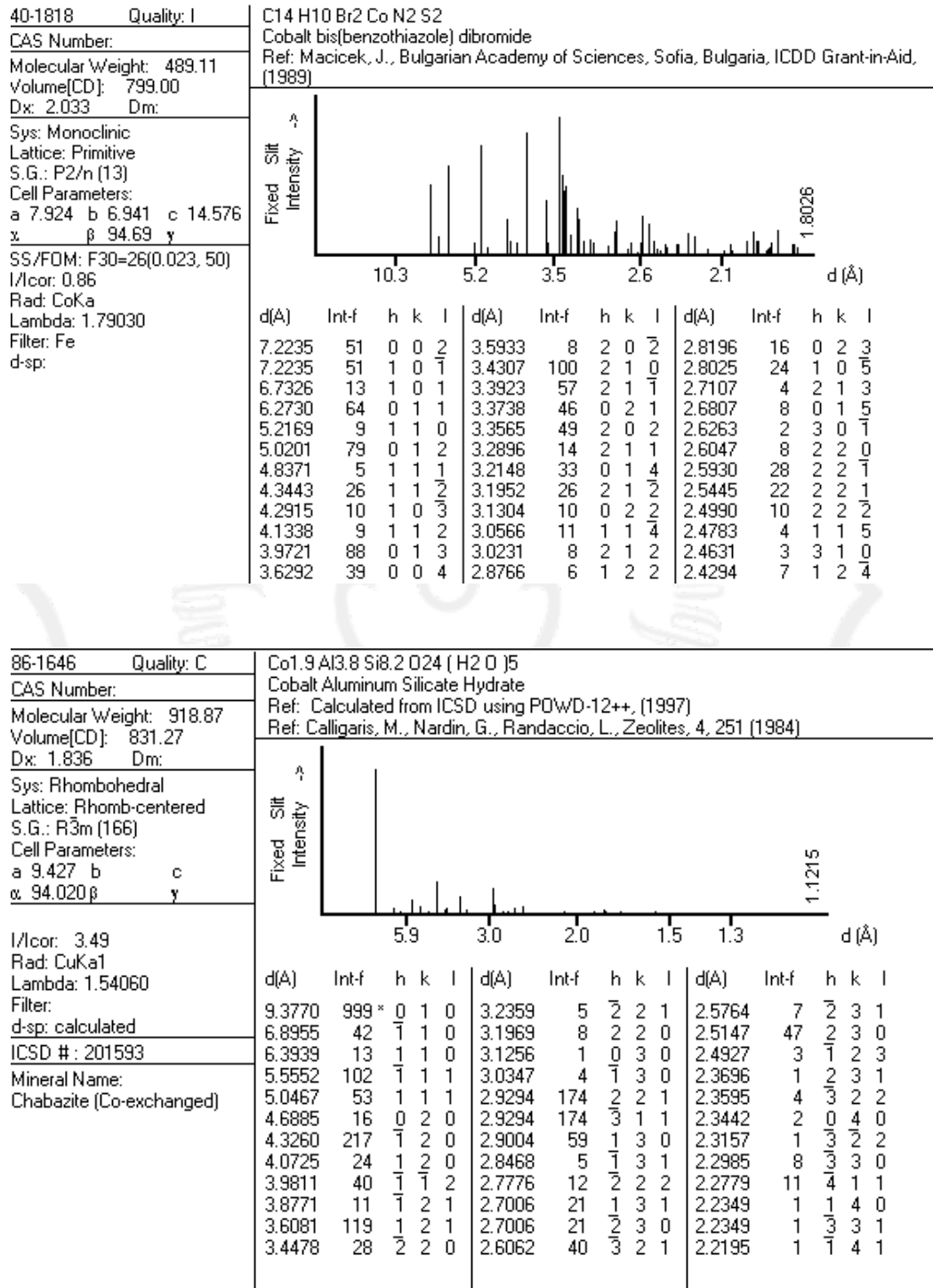
$0,0892 = \frac{0,057}{n}$

$\frac{i_a}{i_c} = \mathbf{4,280}$

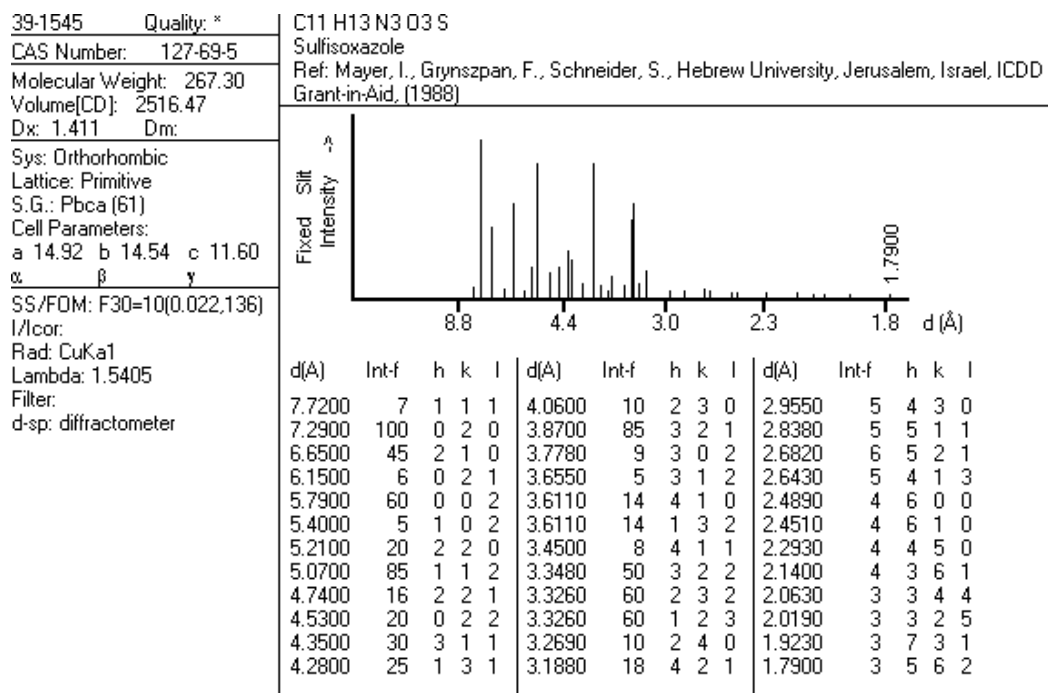
$n = \mathbf{0,639}$

LAMPIRAN 10

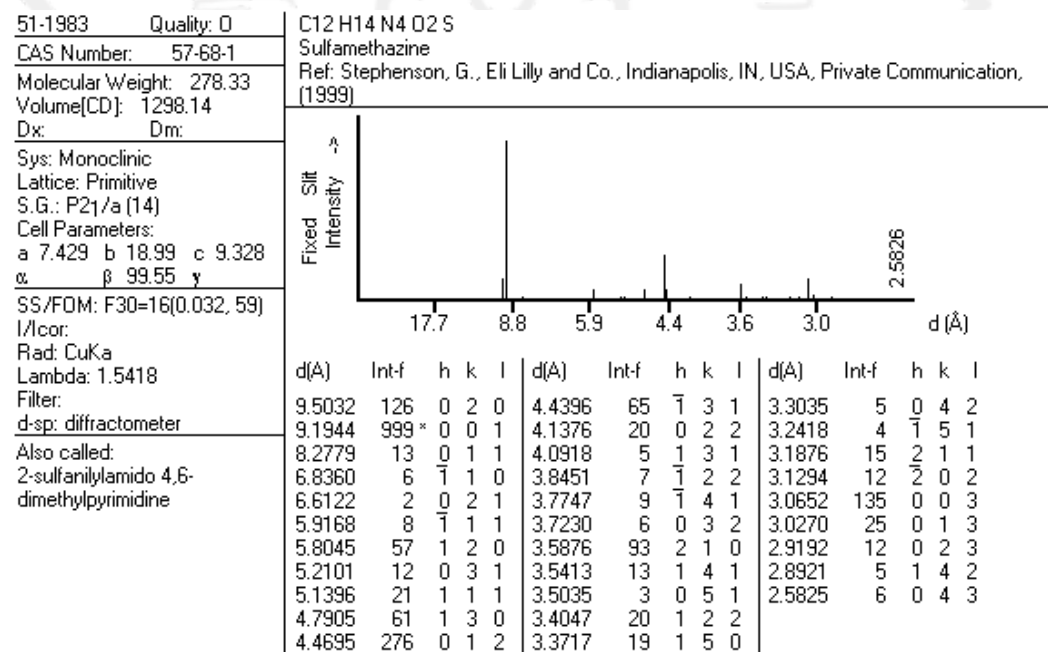
Data spektra X Ray Diffraction (XRD) dan Data JCPDS



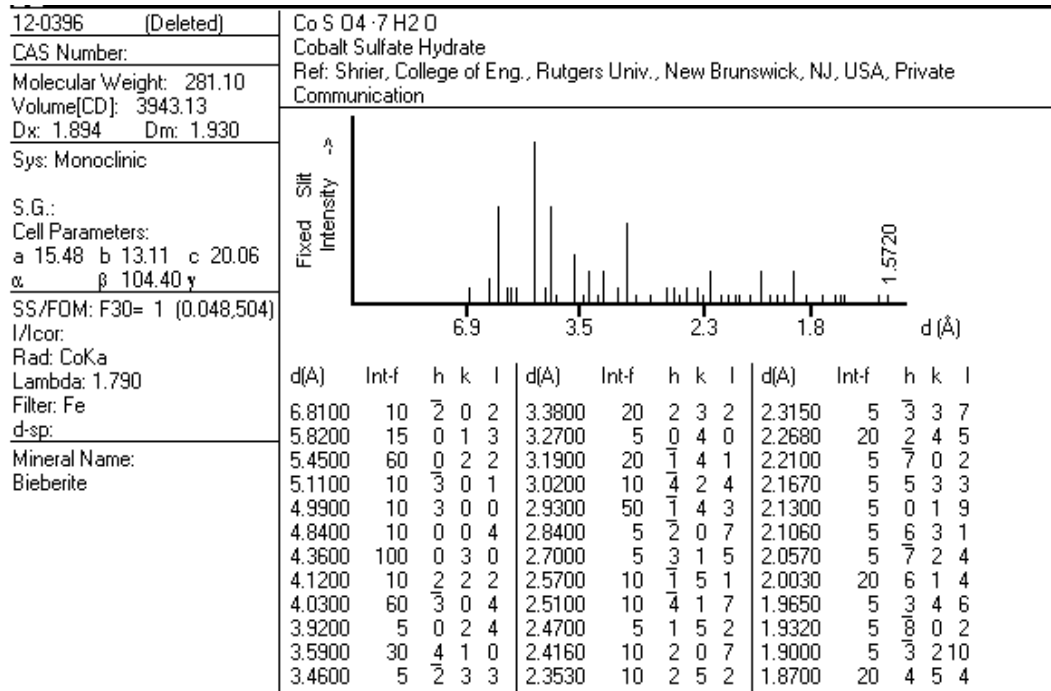
Gambar 4. Data JCPDS kobalt bis(benzothiazole)dibromida (C₁₄H₁₀Br₂CoN₂S₂) dan kobalt aluminium silikat hidrat [Co₉Al₃8Si₈2O₂₄(H₂O)₅].



Gambar 5. Data JCPDS Sulfisoksazol (C₁₁H₁₃N₃O₃S)



Gambar 6. Data JCPDS Ligan Sulfamethazin C₁₂H₁₄N₄O₂S



Gambar 7. Data JCPDS Kobalt Sulfat Hidrat (CoSO₄.7H₂O).