

UPAYA PENUMBUHAN KRISTAL TUNGGAL KROMIUM(III) ASETILASETON DENGAN METODE GEL METASILIKAT

Muhammad Arif Taufiq, Mohammad Misbah Khunur,* dan Yuniar Ponco Prananto

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: mmisbahkhunur@ub.ac.id

ABSTRAK

Metoda gel merupakan salah satu metoda penumbuhan kristal tunggal garam sederhana maupun garam kompleks yang telah banyak dikembangkan. Upaya penumbuhan kristal tunggal kromium(III)-asetilaseton dalam gel metasilikat telah dilakukan dengan metoda tabung gelas tunggal dengan variasi pH gel metasilikat 5,0; 5,5 dan 6,0 dan rasio mol kromium(III):asetilaseton adalah 1:3. Sintesis dilakukan dengan menambahkan larutan supernatan CrCl_3 dengan variasi konsentrasi 0,5 dan 0,75 M ke atas gel metasilikat yang sebelumnya telah ditambahkan dengan asetilaseton. Reaksi dilakukan pada suhu kamar selama 28 hari. Karakterisasi tahap awal dilakukan dengan metoda spektrofotometri inframerah. Hasil penelitian menunjukkan bahwa setelah 28 hari tidak terdapat kristal tunggal yang tumbuh dalam gel metasilikat pada setiap variasi pH dan konsentrasi supernatan. Diperkirakan dengan penambahan waktu tumbuh yang lebih lama, kristal yang diinginkan akan tumbuh di dalam gel.

Kata kunci: kristal tunggal, gel metasilikat, kromium(III), asetilaseton

ABSTRACT

Gel method, which is one of many methods to grow single crystals of simple and complex salts, has been developed. Efforts on the growth of chromium (III)-acetylacetone single crystals in metasilicates gel has been performed in a single glass tube with variation of pH gel of 5.0; 5.5 and 6.0 and the mole ratio of chromium (III):acetylacetone is 1:3. The synthesis was conducted by adding the supernatant solution of CrCl_3 with various concentrations of 0.5 and 0.75 M onto gel metasilicates which previously been added with acetylacetone. The reaction is conducted at room temperature for 28 days. Early stage characterization was done by infrared spectrophotometric method. The results showed that after 28 days there is no single crystal grown in gel metasilicates on every variation of pH and concentration of the supernatant. It is estimated with the addition of a longer growing time, the desired crystal will grow in the gel.

Keywords: single crystal, metasilicate gel, chromium(III), acetylacetone

PENDAHULUAN

Banyak penelitian di bidang material yang diarahkan untuk mengembangkan metoda sintesis kristal tunggal dari suatu senyawa. Hal ini dikarenakan analisa struktur kimia dari suatu material seringkali melibatkan padatan dalam bentuk kristal tunggalnya. Sifat – sifat fisika dan kimia dari suatu senyawa diharapkan dapat dipahami dan dikembangkan lebih lanjut apabila struktur dan komposisi kimia dari suatu senyawa dapat diketahui [1].

Secara umum, selain bermanfaat dalam penelitian suatu material, kristal tunggal memiliki banyak kegunaan, mulai dari yang sederhana yaitu sebagai alat atau media

penyembuhan (meditasi), perhiasan atau koleksi hingga yang memiliki peran penting seperti untuk material dalam peralatan elektronik. Pada tahun 1999, produksi kristal dunia diestimasikan lebih dari 20.000 ton per tahun dimana sebagian besar produksi kristal digunakan sebagai semikonduktor (60%) [2].

Salah satu senyawa kompleks organik yang diperlukan dalam bentuk kristal tunggalnya adalah kromium(III)-asetilaseton atau $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Senyawa ini dapat dimanfaatkan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi alkohol menjadi aldehida atau keton yang dalam perkembangannya sangat potensial sekali digunakan dalam penelitian maupun skala industri [3,4]. Selain asetilaseton, kromium mampu membentuk senyawa kompleks oktahedral dengan ligan bikarboksilat seperti tartrat dan malonat [1,5].

Asetilaseton merupakan suatu senyawa β -diketon yang dapat terionisasi sebagai asam lemah. Ligan asetilaseton dikelompokkan kedalam ligan kuat yang menyebabkan elektron yang tidak berpasangan pada orbital d yang kosong dalam unsur golongan transisi didesak menjadi berpasangan. Orbital-orbital d yang kosong berfungsi sebagai penerima pasangan elektron dari ligan sehingga terbentuk senyawa kompleks dengan ikatan kovalen koordinasi. Anion asetilasetonat dapat membentuk kompleks bidentat cincin enam dengan atom donor O [6,7].

Pada penelitian ini dilakukan upaya penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ di dalam gel metasilikat yang sebelumnya hanya dilakukan melalui metoda evaporasi bertahap. Dengan menggunakan metode gel ini, diharapkan ukuran kristal yang diperoleh lebih besar dan memiliki kemurnian yang lebih tinggi. Metode ini juga memiliki prosedur yang sederhana dan tidak membutuhkan peralatan yang rumit. Gel yang potensial digunakan adalah gel metasilikat yang merupakan suatu polimer anorganik dan tersusun atas tautan silang Si-O-Si tiga dimensi serta memiliki rongga yang dapat digunakan sebagai tempat tumbuhnya kristal. Gel ini juga stabil pada suhu ruang hingga beberapa minggu serta tidak bereaksi dengan reaktan yang digunakan ataupun kristal yang dihasilkan sehingga inti kristal berpeluang tumbuh lebih besar [8,9]. Pembuatan kristal tunggal dalam gel dipengaruhi oleh keasaman gel, konsentrasi supernatan, suhu, lama penumbuhan, dan teknik penumbuhan [9,10].

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain padatan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M, akuabides, larutan HCl 1 M, dan asetilaseton (2,4-

pentanadion) 2 M. Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat gelas, pengaduk magnet, *hot plate*, tabung gelas tunggal, sendok spatula, desikator, neraca analitik (METTLER PE 300), kertas saring whatman no.40, kertas pH universal, oven (Heraeus KR170E) dan pH meter (ORION 420 A).

Prosedur pembuatan gel metasilikat

Sebanyak 30 mL HCl 1M dituangkan kedalam gelas yang berbeda. Kedalam masing-masing gelas ditambahkan larutan asetilaseton 2 M sebanyak 10 mL (rasio mol logam : ligan adalah 1 : 3). Selanjutnya ditambahkan 10 mL larutan natrium metasilikat 0,5 M dengan dilakukan pengadukan menggunakan pengaduk magnet. Dengan menggunakan pH meter, diperoleh pH awal pembentukan gel sebesar 5,0; 5,5 dan 6,0. Selanjutnya 20 mL gel metasilikat dipindahkan kedalam tabung gelas tunggal dan ditutup dengan aluminium foil selama 5 hari hingga terbentuk gel.

Pembuatan larutan supernatan logam

Sebanyak 26,65 g padatan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dengan akuabides kedalam labu ukur 100 mL. Larutan ini diencerkan kembali menjadi larutan CrCl_3 0,5 M dan 0,75 M. Selanjutnya digunakan sebagai larutan supernatan logam kromium(III) yang akan digunakan dalam sintesis kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

Sintesis kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$

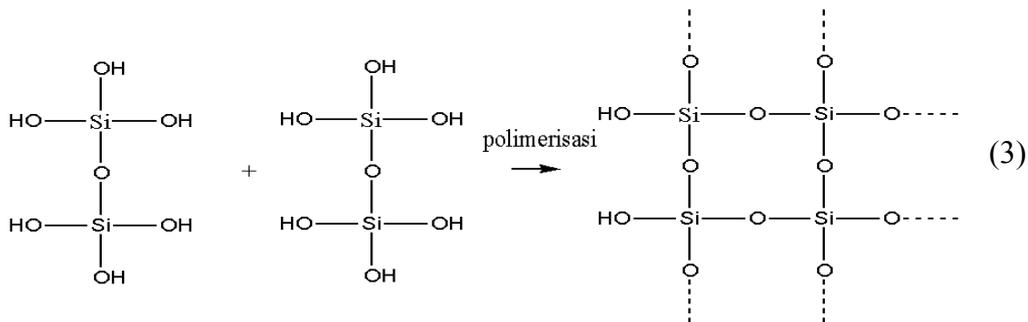
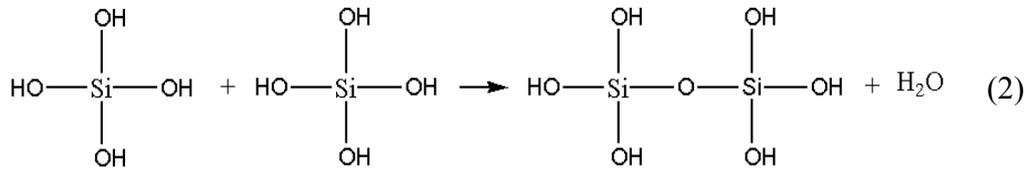
Kedalam gel metasilikat pada tabung gelas tunggal yang telah mengeras membentuk gel dimasukkan larutan supernatan logam $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 10 mL dengan variasi konsentrasi logam kromium(III) 0,5 M dan 0,75 M (rasio mol logam : ligan 1 : 3) melalui dinding gelas. Selanjutnya, tabung gelas tunggal ditutup kembali menggunakan aluminium foil. Selama proses difusi berlangsung, tabung gelas tunggal dijaga dari goncangan yang dapat mengganggu penumbuhan kristal tunggal dan disimpan selama kurang lebih 4 minggu (28 hari) pada temperatur ruang. Setelah terbentuk kristal, kristal dipisahkan dari gel metasilikat dan dikeringkan dalam oven.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan gel metasilikat

Gel metasilikat merupakan hasil reaksi antara asam klorida dengan natrium silikat dan ditambahkan asetilaseton sebagai penyuplai anion dalam pembentukan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Natrium metasilikat yang larut dalam air akan membentuk asam monosilikat pada

reaksi (1). Asam monosilikat akan mengalami reaksi polimerisasi sampai terbentuk sistem tiga dimensi rantai Si-O-Si [8] pada reaksi (2) dan (3).



Gambar 1. Reaksi Polimerisasi Gel Metasilikat

Adanya sistem tiga dimensi tersebut membuat gel ini memiliki kestabilan lebih lama, dan sekaligus memberikan tempat yang kondusif untuk terbentuknya inti kristal serta tumbuhnya kristal tunggal. Gel metasilikat sangat dipengaruhi pH semakin rendah pH gel maka konsentrasi ion H^+ sangat besar akibatnya gel yang terbentuk bersifat lunak, dan sebaliknya apabila pH gel terlalu tinggi, maka konsentrasi ion H^+ sangat kecil akibatnya gel akan terbentuk seketika dan keras. Konsentrasi supernatan juga sangat mempengaruhi laju difusi pada pembentukan kristal tunggal. Apabila konsentrasi supernatan terlalu tinggi maka proses difusi akan semakin cepat, akibatnya pembentukan inti kristal tidak sempurna. Pada akhirnya kristal tidak tumbuh dengan baik dan ukuran kristal menjadi kecil. Pada penelitian ini digunakan pH gel 5, 5,5 dan 6 untuk mengetahui pengaruh pH dalam penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

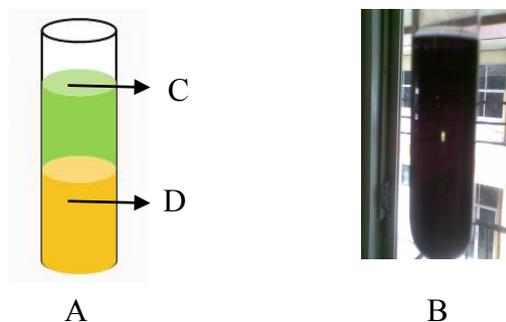
Sintesis kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$

Sintesis kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ dilakukan menggunakan metode gel metasilikat, dimana larutan supernatan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 10 mL dengan konsentrasi 0,5 M dan 0,75 M dimasukkan dengan cara meneteskannya ke atas gel metasilikat melalui dinding gelas. Waktu yang digunakan kurang lebih 4 minggu (28 hari) dan diharapkan supernatan logam kromium(III) berdifusi secara optimal dan menghasilkan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ yang

berdasarkan dari berbagai literatur berwarna merah *maroon*. Reaksi yang terjadi antara logam $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan ligan asetilaseton (acac):



Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan setelah mencapai batas waktu penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ yang sudah ditentukan kurang lebih 28 hari belum dihasilkan kristal tunggal yang diharapkan. Pada proses difusi supernatan logam kromium(III) kedalam gel metasilikat dihasilkan kondisi larutan supernatan logam dengan gel yang berwarna merah maroon. Warna merah maroon ini (Gambar 3) sesuai dengan warna dari kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ yang diharapkan. Kondisi penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ dalam tabung gelas tunggal adalah sebagai berikut :



Gambar 2. Penumbuhan Kristal Tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ dalam Gel Metasilikat
 A = kondisi awal upaya penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$,
 B = kondisi setelah logam kromium(III) berdifusi kedalam gel,
 C = larutan supernatan kromium(III), D = gel metasilikat

Meskipun kondisi penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ sudah tepat sesuai [4] dengan yang diharapkan namun kristal tunggal tidak tumbuh sampai batas waktu penumbuhan selama 28 hari. Faktor-faktor yang mungkin menjadi penyebab tidak tumbuhnya kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ antara lain lama penumbuhan krsital tunggal yang kurang lama mengingat metode penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ menggunakan medium gel metasilikat ini belum pernah dilakukan sebelumnya, sehingga belum diketahui kondisi optimum dalam penumbuhan kristal tunggal ini. Kondisi antara supernatan logam yang sukar bereaksi dengan ligan asetilaseton membentuk kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ karena belum lepasnya proton dari asetilaseton yang selanjutnya akan membentuk anion asetilaseton (acac^-) dan bereaksi dengan kation Cr^{3+} dari larutan supernatan. Hal ini dimungkinkan karena kurang tingginya pH gel yang digunakan sebagai medium penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Selain itu konsentrasi dari supernatan juga sangat berpengaruh karena $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ memiliki nilai pKa 2,4 (pada konsentrasi 0,2 M). Semakin kecil pKa maka pH nya semakin besar sehingga apabila konsentrasi supernatan

terlalu tinggi akan menaikkan pH dan dapat merusak gel metasilikat sebagai medium penumbuhan kristal tunggal.

Berdasarkan penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Fernelius dan Blanch [4], sintesis senyawa $\text{Cr}(\text{acac})_3$ berhasil dilakukan dengan menggunakan sumber logam kromium dari kromium(III) oksida (Cr_2O_3). Berdasarkan analisa, perlu dilakukan sintesis dengan menggunakan sumber logam kromium yang lain seperti Cr_2O_3 , penggunaan pH yang lebih tinggi, penggunaan waktu tumbuh yang lebih lama, ataupun konsentrasi supernatan yang berbeda sehingga kondisi yang sesuai untuk penumbuhan kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ dengan metode gel metasilikat untuk selanjutnya dapat diketahui.

KESIMPULAN

Sintesis kristal tunggal $\text{Cr}(\text{acac})_3$ dalam gel metasilikat pada setiap variasi konsentrasi dan pH yang dilakukan dalam penelitian ini belum menghasilkan kristal tunggal yang diharapkan. Penambahan waktu tumbuh yang lebih lama, penggunaan pH yang lebih tinggi, penggunaan konsentrasi supernatan dan sumber kromium(II) yang berbeda diperkirakan dapat meningkatkan peluang dihasilkannya kristal yang diinginkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kepada Laboratorium Kimia Anorganik Universitas Brawijaya Malang yang telah membiayai sebagian penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Khunur, M. M., Purwonugroho, D., Wardhani, S., Prananto, Y.P., 2012, Penumbuhan Kristal Tunggal Kromium(III)-Tartrat Hidrat ($\text{Cr}_x(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$) dalam Gel Metasilikat, Laporan Penelitian DPP/SPP, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang
2. Scheel, H. J., 2003, The Development of Crystal Growth Technology, John Willey & Sons, Ltd.
3. Xu, L and Mark L. Trudder, 2003, A Mild and Efficient Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones with Periodic Acid Catalyzed by Chromium(III) Acetylacetonate, *Tetrahedron Letters*, vol 4, pp 2553-2555.
4. Fernelius, W. and Blanch, J.E., 1957, Chromium(III)Acetylacetonate: [Tris(2,4-Pentanedoino)Chromium(III)], *Journal Inorganic Synthesis*, vol 5, pp 130-131.
5. Ristova, M., Gjorgji, P., Aleksandra, R and Bojan, S., 2009, Vibrational Spectra of Hydrates of Some Metal (II) Malonates, *Journal of Molecular Structure*, pp 93-99.

6. Jolly, W.L, 1991, *Modern Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc, New York.
7. Suryanti, R.D., 2004, Encapsulation Zeolite Sintetis-Complexe as Catalyst in Reaction of Oxidation Alkene, *Seminar Nasional Penelitian dan Pendidikan Kimia*, Universitas Negeri Medan, Medan.
8. Henisch, H., 1988, *Crystal in Gel and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Australia
9. Patel, A. R., and Rao, A. V., 1982, *Crystal Growth in Gel Media*, Bulletin of Material Science, vol. 4 (5): 527 - 548.
10. Suib, S. L., 1985, *Crystal Growth in Gel*, Journal of Chemical Education, vol. 62 (1): 81-82.