

	halaman
Subgrouping dan Migrasi Sembilan Bahasa di Indonesia Kajian Linguistik Komparatif Oleh: Pujiati Suyata	111
Transformasi Penokohan Tokoh Wayang dalam Karya Fiksi Indonesia Oleh: Burhan Nuryantoro	125
Identifikasi Penyebab Kecenderungan Wanita Mengalami Pelecehan Seksual di DIY Oleh: Farida Hanum	145
Beberapa Aspek Hukum Perkawinan Islam di Indonesia, Mesir, dan Pakistan. Suatu Studi Perbandingan Oleh: Marzuki	157
Biodata Penulis	169

SINTESIS DAN PENCIRIAN BEBERAPA SENYAWA LOGAM (II) HEKSAHIDROKSOSTANAT

Oleh
Anti Kolonial Prodjosantoso

Abstrak

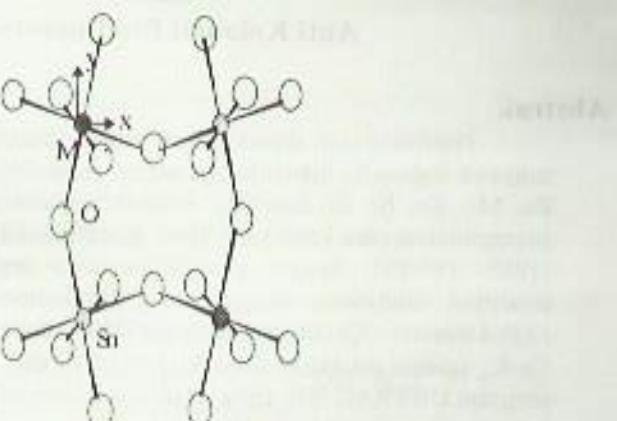
Penelitian ini dimaksudkan untuk mensintesis dan menciri senyawa logam(II) heksahidroksostanat ($LSn(OH)_6$, L = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn dan Cd). Sintesis senyawa $LSn(OH)_6$ dilakukan menggunakan cara kerja yang telah dipublikasikan oleh Inagaki, dkk. (1985: 193-202) dengan pengubahsesuaian seperlunya, sedangkan pencirian dilakukan menggunakan difraktometer sinar-X (*X-Ray Diffractometer*=XRD)merek Siegenius D5000 dengan lampu berfilamen Cu-K α sebagai penghasil sinar-X (1,5418 Å) dan dioperasikan dengan program DIFFRAC 500. Data intensitas dikumpulkan setiap satu detik dengan tabapan 0,04° pada rentang 2θ antara 15-65°. Pola XRD dianalisis menggunakan program PROSZKI versi 2,4 (Lasocha dan Lewinski: 1989). Senyawa nirbentuk diciri menggunakan spektrometer inframerah (*Infrared*=IR) merek BIORAD FTS40 dan data pantulan (*Kubelka Munk*) dikumpulkan pada daerah bilangan gelombang antara 400-4000 cm^{-1} . Morfologi kristal diamati dengan mikroskop elektron penjejak (*Scanning Electron Microscope* = SEM) merek PHILLIPS 505 dan JEOL JMF6000.

Pencirian dengan XRD menunjukkan bahwa sistem kristal $LSn(OH)_6$, dengan L = Mg, Ca, Mn, Co, Zn dan Cd, adalah kubus Panjang sisi tiap satuan sel (a) masing-masing $LSn(OH)_6$ = 7,7755(5), 8,1304(8), 7,8763(9), 7,7567(9), 7,7814(9) dan 8,02406(6) Å. $SrSn(OH)_6$ dan $BaSn(OH)_6$ mempunyai sistem kristal heksagonal. Parameter satuan sel kristal senyawa ini untuk sementara belum dapat ditentukan. Pola XRD $NiSn(OH)_6$ menunjukkan bahwa senyawa ini nirbentuk. Analisis lebih lanjut dengan spektroskopi inframerah menunjukkan bahwa spektra IR senyawa ini sama dengan tipikal spektra $LSn(OH)_6$ kubus.

Pendahuluan

Senyawa $LSn(OH)_6$ (L = logam bervalensi 2) telah dikenal sejak lama. Struktur molekul $Ln(OH)_6$ adalah seperti yang tergambar pada Gambar

(Christensen dan Hazell, 1969, 1219-1224). Atom logam I terkoordinasi secara oktahedral terhadap atom oksigen. Pusat oktahedral dijembatani oleh ikatan hidrogen.



Gambar 1. Projeksi arah [001] empat dari delapan oktahedral dalam satuan sel $\text{LSn}(\text{OH})_6$.

Senyawa $\text{LSn}(\text{OH})_6$ biasanya dipakai sebagai bahan baku reaksi peruraian untuk memperoleh logam(II) metastanat (LSnO_3). Senyawa LSnO_3 telah dikenal luas pemakaiannya di berbagai industri. CaSnO_3 , CoSnO_3 dan NiSnO_3 masing-masing dapat digunakan sebagai bahan dasar pewarna putih, biru dan hijau untuk keramik. Karena ketahanannya terhadap basa, BaSnO_3 banyak digunakan sebagai pelapis permukaan piring dan gelas. Sedangkan MgSnO_3 dapat digunakan sebagai bahan pengganti fosfor karena sifat fluoresensinya (Coffen, 1953:207-214). Saat ini CdSnO_3 dipakai sebagai bahan sel matahari. Pengembangan di bidang alat elektronika menunjukkan bahwa banyak senyawa jenis LSnO_3 dapat digunakan sebagai tahanan keramik (Haacke dkk., 1978: 67).

Senyawa $\text{LSn}(\text{OH})_6$ (L =logam bervalensi dua) telah dapat disintesis sejak tahun 1950-an (Strunz dan Contag, 1960: 601-603, Dupuis dkk., 1963: 3080-3085, Morgenstern-Badarau dkk., 1965: 3668-3669, Morgenstern-Badarau dkk., 1969: 696-699, dan Christensen dan Hazell, 1969: 1219-1224). Cara kerja

disintesis $\text{LSn}(\text{OH})_6$ telah banyak dikembangkan. Morgenstern-Badarau dkk. (1965: 3668-3669) mensintesis $\text{LSn}(\text{OH})_6$ dengan cara melarutkan garam natrium(V) klorida ke dalam larutan ammonium hidroksida encer sehingga diperoleh larutan kompleks natrium heksahidroksostanat. Ke dalam larutan kompleks ditambahkan sejumlah larutan ion L^{2+} sekaligusambil diaduk dengan. Dengan cara kerja ini, kristal $\text{LSn}(\text{OH})_6$ murni sukar diperoleh. Pengaruh dalam bentuk kompleks logam(II)-amin atau logam(II)-hidroksida sering ditemukan dalam sampel.

Pada tahun 1969, Christensen dan Hazell (1219-1224) mensintesis senyawa $\text{LSn}(\text{OH})_6$ dengan metode reaksi hidrotermal. Sejumlah 5 ml. larutan natrium heksahidroksostanat 0,1 M dan 5 ml. larutan garam logam(II) klorida 0,1 M dimasukkan ke dalam ampul tebal yang dilakuk dan dipanaskan dalam tanur pada suhu 180°C selama 24 jam. Cara ini kurang praktis dan ekonomis. Selain itu, ampul telah pecah sebelum pemanasan campuran selesai sehingga tidak diperoleh kristal yang dikendalikan. Bila ampul tidak pecah pada akhir pemanasan akan diperoleh kristal yang setelah dicuci dan dikeringkan memiliki kelebihan relatif tinggi. Namun, kristal ini biasanya mengandung pengotor yang jumlahnya relatif besar dan sukar untuk dipisahkan. Selain itu, dalam proses reaksi hidrotermal diperlukan waktu yang relatif lama dan diperlukan suhu sedikit jumlahnya.

Cara kerja yang dikembangkan Inagaki dkk. (1985: 193-202) divalidirupkan cara kerja yang paling sederhana dan dapat menghasilkan produk dengan tingkat kemurnian yang tinggi. Namun, cara kerja ini sering memberikan hasil samping atau pengotor, seperti $\text{Li}(\text{OH})_2$ dan $\text{Sn}(\text{OH})_4$, serta menghasilkan $\text{LSn}(\text{OH})_6$ dengan kristalinitas rendah. Penghalussesuaian perlu dilakukan terhadap cara kerja ini untuk meningkatkan kemurnian dan kristalinitas kristal yang dihasilkan. Peruraian $\text{LSn}(\text{OH})_6$ yang berkemurnian tinggi dapat menghasilkan LSnO_3 yang berkemurnian tinggi pula.

Cara Penelitian

Senyawa $\text{LSn}(\text{OH})_6$ disintesis menggunakan metode pengendapan yang dikembangkan oleh Inagaki dkk. (1985: 193-202) dengan beberapa pengembangannya. Larutan encer $\text{Sn}(\text{OH})_4$ disiapkan dengan cara mencaarkan larutan natrium hidroksida (NaOH) 1 M ke dalam larutan timah(IV) klorida

(SnCl_4) 0,1 M. Penambahan larutan NaOH dilakukan sedikit berlebihan agar endapan $\text{Sn}(\text{OH})_4$ yang terbentuk dapat larut seluruhnya membentuk kompleks $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Kemudian, larutan yang mengandung ion logam(II) (L^{2+}) 0,1 M ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan kompleks sambil diaduk dengan baik. Endapan yang terbentuk, yaitu $\text{LSn}(\text{OH})_6$, disaring dan dicuci dengan akuades, etanol absolut dan metanol secara berturutan. Setelah itu endapan dikeringkan pada suhu ruang. Diagram 1 menunjukkan cara kerja tersebut secara skematis.

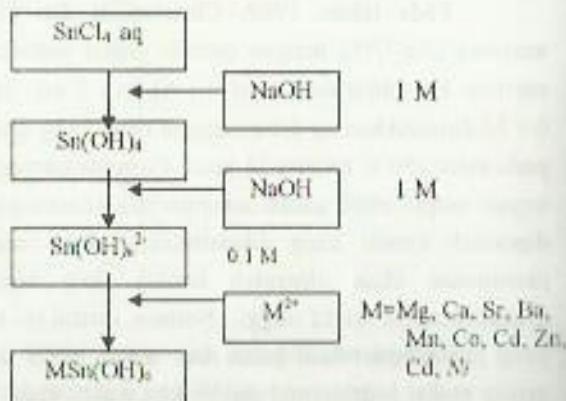


Diagram 1.
Cara kerja untuk sintesis $\text{MSn}(\text{OH})_6$.

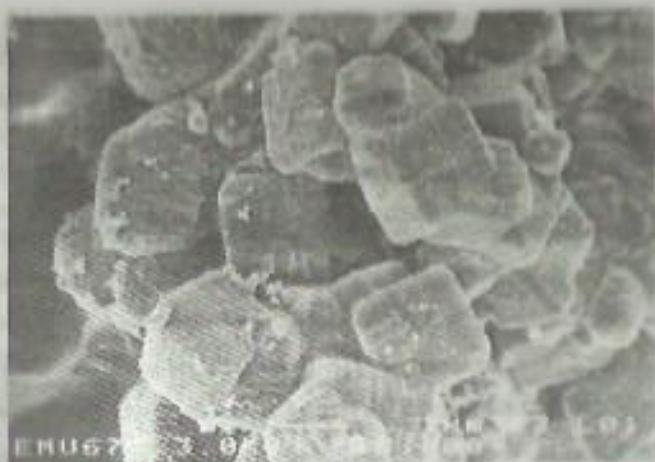
Kristal $\text{LSn}(\text{OH})_6$ diciri menggunakan XRD merek Siemens D5000 dengan lampu berfilamen Cu-K α sebagai penghasil sinar-X (1,5418 Å) yang dioperasikan dengan program DIFFRAC 500. Data intensitas dikumpulkan setiap satu detik dengan tahapan 0,04° pada rentang 2θ antara 15-65°. Pola XRD dianalisis dengan program PROSZKI versi 2.4 (Lasocha dan Lewinski, 1989). Senyawa nirbentuk diciri dengan spektrometer IR merek BIORAD FTS40 dan data pantulan (Kubelka Munk) dikumpulkan pada daerah bilangan gelombang antara 400-4000 cm $^{-1}$. Morfologi kristal diamati dengan mikroskop elektron penjejak (SEM) merek PHILLIPS 505 dan JEOL JMF6000.

Hasil Penelitian dan Pembahasan

Analisis kualitatif dengan XRD menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis menggunakan cara kerja yang dikembangkan Inagaki, dkk. mengandung senyawa pengotor. Senyawa pengotor tersebut adalah $\text{L}(\text{OH})_2$ dan senyawa larutan yang diduga berupa lompok $\text{Sn}_x(\text{OH})_y$. $\text{L}(\text{OH})_2$ kemungkinan terbentuk sebagai akibat reaksi antara L^{2+} dengan kompleks $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ tidak berlangsung dengan sempurna. Rendahnya pH larutan kompleks menyebabkan sejumlah ion L^{2+} berreaksi dengan OH^- dari pada dengan ion kompleks. Masalah ini dapat diatasi dengan cara meningkatkan pH larutan agar selalu lebih besar dari 11. Peningkatan pH dilakukan dengan cara menambahkan larutan NaOH selama reaksi antara L^{2+} dengan ion kompleks sedang berlangsung.

Penambahan ion L^{2+} ke dalam larutan kompleks secara stoikiometri tidak menjamin semua ion kompleks berreaksi dengan ion L^{2+} . Bila pH larutan < 11 ion kompleks yang tidak terendapkan akan berubah menjadi lompok $\text{Sn}_x(\text{OH})_y$ yang bersifat nirbentuk. Terbentuknya lompok dapat dihindarkan dengan cara penambahan ion L^{2+} berlebihan (~5% lebih banyak dari jumlah untuk reaksi stoikiometri). Kelebihan ion L^{2+} yang terdapat dalam endapan $\text{LSn}(\text{OH})_6$ dapat dibuangkan dengan pencucian menggunakan akuades, etanol absolut dan metanol secara berturutan.

Pengeringan endapan pada suhu kamar menghasilkan sampel $\text{LSn}(\text{OH})_6$ dengan kristalinitas yang tinggi. Mikrograf elektron kristal ini dapat dilihat pada Gambar 2. Kristal senyawa ini berbentuk seperti kubus dengan panjang sisinya sekitar 1,2 mm. Pada permukaan kristal nampak adanya garis-garis yang melintang.

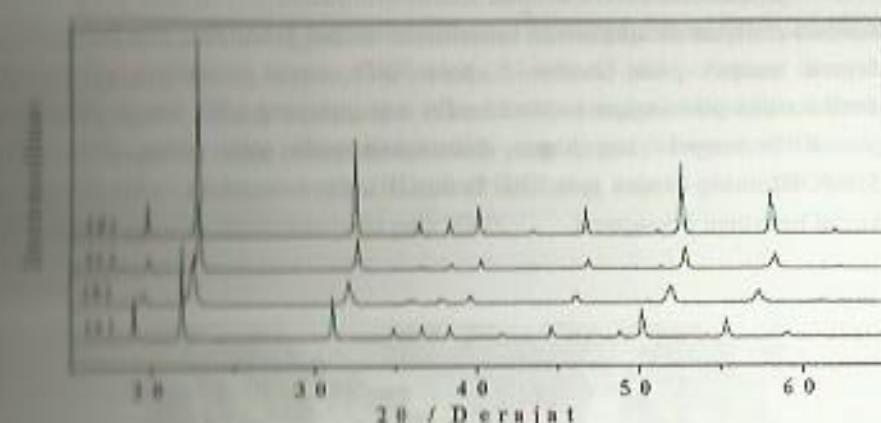


Gambar 2.

Mikrograf elektron $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ dengan pembesaran 13,000 kali

Pengeringan sampel selain $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ pada suhu kamar menghasilkan sampel dengan kristalinitas yang relatif rendah. Rendahnya kristalinitas ditunjukkan oleh pita XRD yang lebar. Pengeringan kembali sampel dalam oven pada suhu $\sim 110^\circ\text{C}$ selama semalam menghasilkan sampel $\text{LSn}(\text{OH})_6$, $\text{L} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}$, dan Zn , Cd , dengan tingkat kristalinitas yang tinggi.

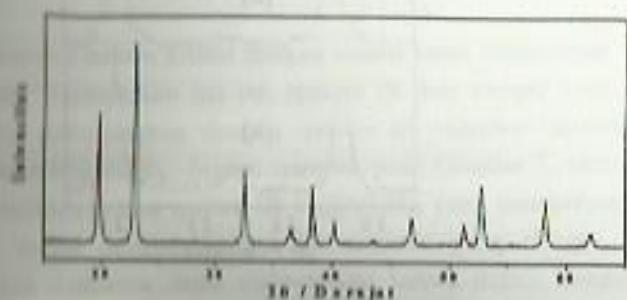
$\text{LSn}(\text{OH})_6$ ($\text{L} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ dan Cd) mempunyai sistem kristal kubis. Jari-jari ion $\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ dan Zn^{2+} adalah 1,00, 0,83, 0,75, dan 0,74 Å (Strunz and Contag, 1960: 601-603), mesurus dari Ca^{2+} ke Zn^{2+} . Karena struktur senyawa hidroksida rapat, maka jarak antar bidang (d) kristal menurun dari $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ke $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$. Hal ini nampak jelas pada Gambar 3, dimana harga 2θ senyawa bergeser ke arah harga yang semakin besar bila d menurun. Gejala yang sama juga berlaku untuk $\text{CdSn}(\text{OH})_6$.



Gambar 3

Pita XRD dari $\text{LSn}(\text{OH})_6$, $\text{L} = (\text{a}) \text{Ca}, (\text{b}) \text{Mn}, (\text{c}) \text{Co}$, dan (d) Zn

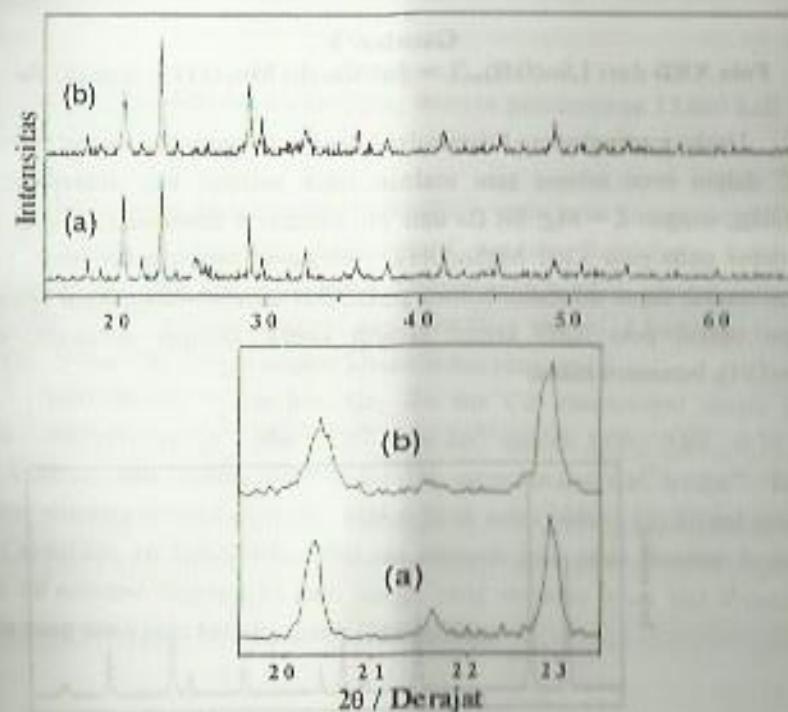
Usaha meningkatkan kristalinitas dengan pengeringan sampel pada suhu 110°C dalam oven selama satu malam tidak berhasil bila diterapkan pada $\text{LSn}(\text{OH})_6$, dengan $\text{L} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ dan Ni . Gambar 4 menunjukkan adanya pita yang lebar pada pola XRD $\text{MgSn}(\text{OH})_6$. Walaupun pita tersebut lebar, namun dengan mudah dapat diketahui bahwa pola XRD tersebut mempunyai kemiripan dengan tipikal pola XRD kristal sistem kubis. Dengan demikian, kristal $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ bersifat kubis.



Gambar 4.

Pola XRD kristal $\text{MgSn}(\text{OH})_6$

Kombinasi antara refluks dalam air selama 2 jam dan pengeringan kembali endapan meningkatkan kristalinitas sampel $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ dan $\text{BaSn}(\text{OH})_6$. Seperti nampak pada Gambar 5, pola XRD sampel $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ yang telah direfluks dan dikeringkan kembali terdiri dari pita yang lebih sempit dibanding pita XRD sampel yang hanya dikeringkan pada suhu ruang. Pola XRD $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ mirip dengan pola XRD $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ dan merupakan tipikal pola XRD kristal bersistem heksagonal.



Gambar 5.

Pola XRD dari $\text{SrSn}(\text{OH})_6$: (a) setelah direfluks dan dikeringkan kembali, dan (b) dikeringkan pada suhu kamar

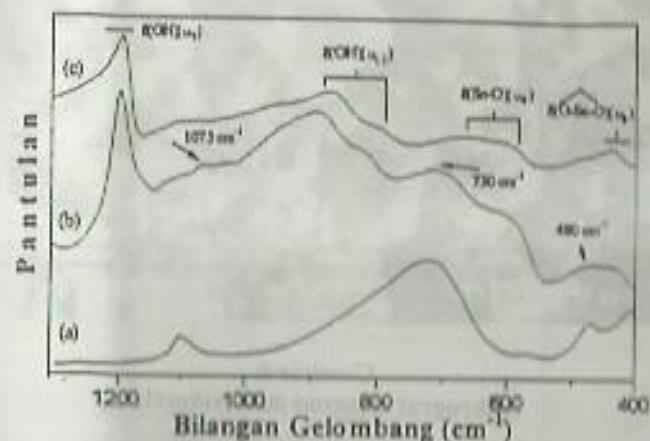
Pengeringan sampel dalam oven dan kombinasi refluks dan pengeringan kembali tidak dapat meningkatkan kristalinitas $\text{NiSn}(\text{OH})_6$. Pola XRD senyawa ini menunjukkan bahwa senyawa ini bersifat amorf. Hal ini sesuai dengan hasil pengamatan secara mikroskopis (Gambar 6) yang menunjukkan bahwa partikel $\text{NiSn}(\text{OH})_6$ tidak mempunyai bentuk yang teratur sebagaimana bentuk jalin. Dengan demikian analisis kualitatif terhadap sampel ini tidak dapat dilakukan dengan mendasarkan pada pola XRD.



Gambar 6.
Mikrograf elektron dari $\text{NiSn}(\text{OH})_6$

Terlihat diketahui bahwa kristal dengan sistem sama mempunyai spektra IR yang sama pula. Berdasarkan hal ini, spektra IR dari sampel yang diduga amorf $\text{NiSn}(\text{OH})_6$ dibandingkan dengan spektra IR senyawa lainnya untuk mengetahui struktur $\text{NiSn}(\text{OH})_6$. Seperti nampak pada Gambar 7, secara garis besar tidak ada kemiripan antara spektra IR $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ yang merupakan tipikal kristal bersifat kubus dengan spektra IR senyawa yang diduga sebagai $\text{NiSn}(\text{OH})_6$. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa dalam sampel yang dicuci mengandung suatu senyawa yang berasruktur sama dengan $\text{MgSn}(\text{OH})_6$, dan diduga senyawa tersebut adalah $\text{NiSn}(\text{OH})_6$ atau paling tidak mengandung $\text{NiSn}(\text{OH})_6$.

Pada Gambar 7 juga tercantum spektra IR dari Ni(OH)_2 , yang merupakan senyawa pengotor yang mungkin terdapat dalam sampel NiSn(OH)_6 . Namun jelas bahwa spektra IR dari Ni(OH)_2 berbeda dengan spektra IR dari NiSn(OH)_6 . Namun, pengamatan lebih cermat terhadap spektra IR dari NiSn(OH)_6 menunjukkan terdapatnya pita pada daerah bilangan gelombang sekitar 1075, 730 dan 480 cm^{-1} yang tidak terdapat pada spektra IR dari MgSn(OH)_6 . Pita tersebut mencirikan Ni(OH)_2 . Berdasarkan hal tersebut dapatlah disimpulkan bahwa Ni(OH)_2 terdapat dalam sampel NiSn(OH)_6 . Berbagai usaha untuk mencuci sampel agar bebas dari pengotor Ni(OH)_2 telah dilakukan, namun belum dapat menghasilkan NiSn(OH)_6 yang bebas pengotor Ni(OH)_2 .



Gambar 7

Spektra IR dari (a) Ni(OH)_2 , (b) sampel yang diduga sebagai NiSn(OH)_6 , dan (c) MgSn(OH)_6

Analisis terhadap harga 2θ pola XRD senyawa LSn(OH)_6 dengan program PROSZKI menghasilkan parameter satuan sel kristal. Parameter tersebut dapat dilihat pada Tabel 1. Pola XRD senyawa kubik sangat sederhana, hanya terdiri dari beberapa pita yang satu sama lainnya terpisah dengan jarak

yang tidak mudah dipelajari perbedaan harga 2θ -nya. Hal ini memudahkan untuk menentukan kristalnya. Selainnya, kristal berstruktur heksagonal memiliki pita yang berjumlah banyak dan beberapa pita tidak terpisah dengan jarak. Hal ini menyebabkan analisis parameter kristal sulit untuk dilakukan.

Tabel 1. Data kristalografi beberapa LSn(OH)_6

Senyawa	Warna	Sistem Kristal (Anonim, 1981)	Simetri Ruang (Strunz dan Contag, 1960)	Parameter Sel Satuan	
				a (Å)	Pustaka (Morgenstern-Perhitungan Badarau, 1965)
MnSn(OH)_6	Putih	Kubik	$\text{O}_h^4\text{-Pn}3\text{m}$	7,780	7,7755(5)
ZnSn(OH)_6	Putih	Kubik	$\text{O}_h^4\text{-Pn}3\text{m}$	8,128	8,1304(8)
CdSn(OH)_6	Coklat masam	Kubik	$\text{Oh}^4\text{-Pn}3\text{m}$	7,892	7,8763(9)
FeSn(OH)_6	Kiterah masam	Kubik	$\text{O}_h^4\text{-Pn}3\text{m}$	7,749	7,7567(9)
CoSn(OH)_6	Putih	Kubik	(a)	7,765	7,7814(9)
AlSn(OH)_6	Putih	Kubik	(a)	7,995	8,0240(6)
CrSn(OH)_6	Putih	Heksagonal			
VSn(OH)_6	Putih	Heksagonal			
TiSn(OH)_6	Bijan	Norbentuk			

() Data tidak ditampilkan dalam pustaka tetapi jelas menunjukkan kesamaan pita kristal dengan CaSn(OH)_6*

Kesimpulan dan Saran

Senyawa LSn(OH)_6 ($L = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ dan Cd) berhasil diisolasi MgSn(OH)_6 dengan tingkat kristalinitas yang tinggi belum dapat dimaksimalkan. Sedangkan, NiSn(OH)_6 sulit disintesis dalam keadaan murni

Selalu terdapat pengotor Ni(OH)_2 dalam sampel $\text{NiSn}(\text{OH})_6 \cdot \text{L}\text{Sn}(\text{OH})_6$ ($\text{L} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ dan Cd) merupakan kristal sistem kubus, sedangkan untuk $\text{L} = \text{Sr}$ dan Ba merupakan kristal sistem heksagonal. Dimasa mendatang, cara sintesis $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ berkristalinitas tinggi dan $\text{NiSn}(\text{OH})_6$ murni perlu diupayakan.

Daftar Pustaka

- Anonim, (1981), *Powder X-Ray Diffraction File*, Pensilvania: JCPDF International Centre for Diffraction Data
- Christensen, A. N. & Hazell, R. G. (1969). "Hydrothermal Preparation of Hydroxystannates", *Acta Chem. Scand.* Vol. 23, pp. 1219-1224
- Coffen, W. W. (1953). "Ceramic and Dielectric Properties of the Stannates", *J Amer. Ceram. Soc.* Vol. 36, pp. 207-214
- Dupuis, Th., Duval, C. & Lecomte, (1963). "Sur la structure de divers hexahydroxystannates par spectrographie d'absorption infrarouge", *Comptes Rendus*, Vol. 257, pp. 3080-3085
- Haacke, G., Mealmaker, W.E. & Siegel, L. A. (1978). *Thin Solid Films*, Vol. 33, 67
- Inagaki, M. et al. 1985. "Syntheses of $\text{MSn}(\text{OH})_6$ by Coprecipitation and of MSnO_3 by Thermal Decomposition", *Z. Anorg. Allg. Chem.* Vol. 527
- Lasocha, W. & Lewinski, K. 1989. *PROSZKI, ver. 2.4 System of Programs for Powder Diffraction Data Analysis*. Polandia: Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Jagiellonian University
- Morgenstern-Badarau, et al. 1965. "Sur de nouveaux hydroxydes mixtes $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6$ et les composés isotypes $\text{AB}(\text{OH})_6$ ", *Comptes Rendus*, Vol. 260, pp. 3668-3669
- Morgenstern-Badarau, I., Levy-Clement, C. et Michel, A. 1969. "Sur l'existence d'eau (encagee) dans les hydroxystannates $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6$. Etude de $\text{CdSn}(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnSn}(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ", *C. R. Acad. Sc. Paris*, Vol. 268, pp. 696-699
- Strunz, V.H. & Contag, B. 1960. "Hexahydroxostannate Fe, Mn, Co, Mg, Ca[Sn(OH)₆] und deren Kristallstruktur", *Acta Cryst.* Vol. 13, pp. 601-607