

BILANGAN OKSIDASI DAN REAKSI-REAKSI MANGAN

Sriyanti

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro Semarang

ABSTRAK

Telah dilakukan pembuatan tris (2,4-pentanadionato) Mangan (III), Kalium manganat dan Kalium permanganat untuk mempelajari bilangan oksidasi mangan. Dilakukan pula reaksi-reaksi sederhana terhadap mangan untuk mengamati mangan pada berbagai keadaan tingkat oksidasi. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa Mangan (II) stabil dalam suasana asam, Mangan (III) tidak stabil dan dapat distabilkan dengan pembentukan kompleks mangan-acetylacetonat, Mangan (IV) stabil dalam bentuk oksidanya (MnO_2), Mangan (VI) atau manganat stabil dalam suasana basa kuat dan Mangan (VII) atau permanganat hanya stabil dalam suasana asam.

Kata kunci : Unsur mangan, bilangan oksidasi, senyawa-senyawa mangan.

THE OXIDATION NUMBERS AND CHEMICAL REACTION PROPERTIES OF MANGAN

ABSTRACT

Synthesis tris (2,4-pentanedionato) Manganese (III), Potassium manganate and Potassium permanganate were done to study several oxidation solutions of manganese. Simple reactions of manganese were done to study many properties of manganese in many oxidation solutions. The results showed that manganese (II) stable in acid solution, manganese (III) was not stable but formation manganese-acetylacetonate complex could stabilize the manganese (III), manganese (IV) stable in oxide form (MnO_2), Manganese (VI) or manganate stable in strong basic solution and instabile, manganese (VII) or permanganate stable only in acid solution.

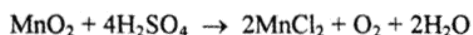
Key words : Manganese, oxidation solution, manganese compounds.

PENDAHULUAN

Unsur mangan dengan nomor atom 25 merupakan suatu logam transisi dengan orbital terluar $3d^24s^2$. Keadaan ini memungkinkan unsur mangan dapat berada dalam berbagai keadaan tingkat oksidasi sehingga unsur mangan dapat mempunyai bilangan oksidasi +1, +2, +3, +4, +5, +6 dan +7.

Mangan (I) d^5s^1 . Mangan (I) terjadi pada turunan beberapa karbonil seperti $CH_3Mn(CO)_5$, $Mn(CO)_5Cl$ dan $Na_5[Mn(CN)_6]$.

Mangan (II) d^5 . Garam Mangan (II) dihasilkan dari oksidanya dengan berbagai metode. Jika dipanaskan masing-masing dalam HCl dan H_2SO_4 dengan konsentrasi yang sesuai akan dihasilkan klorida dan sulfat terlarut. Reaksinya adalah :



Penambahan alkali pada garam mangan (II) merubah garam mangan (II) menjadi $Mn(OH)_2$. Mangan (II) adalah tingkat

oksidasi mangan yang paling stabil.

Mangan (III) d^4 . Senyawa mangan (III) yang stabil pada temperatur kamar hanya ada dua jenis yaitu MnF_3 dan Mn_2O_3 . MnF_3 merupakan kompleks dengan menggunakan orbital d^4 (spin tinggi). Oksida Mn_2O_3 dihasilkan dengan memanaskan MnO_2 sampai temperatur $800^\circ C$. Mangan (III) dapat terstabilkan dalam bentuk kompleks. Kompleks tris (2,4 pentanadionato-mangan $Mn(acac)_3$ adalah salah satu bentuk kompleks mangan (III) yang stabil. Selain itu dapat juga membentuk kompleks yang stabil dengan F^- , PO_4^{3-} atau SO_4^{2-} . Kompleks Mn-Oksalat dapat diamati secara langsung pada proses titrasi permanganometri menggunakan asam oksalat. Karena tidak stabil, Mangan (III) dapat mengalami disproporsionasi menjadi Mn (II) dan MnO_2 , dengan reaksi sebagai berikut :

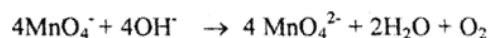


Mangan (IV) d^3 . Bentuk kimiawi dari Mangan (IV) lebih sukar diperoleh daripada Mangan (III). Bentuk oksida yang ada dan bersifat sangat stabil adalah MnO_2 (warna coklat tua). MnO_2 merupakan bahan utama pembuat baterai kering.

Mangan (V) d^2 . Mangan (V) ditemukan dalam senyawa Na_3MnO_4 . Natrium mangan (V) dibuat dengan mereduksi permanganat dalam konsentrat KOH pada temperatur $0^\circ C$. Namun, MnO_4^{3-} akan segera terdisproporsionasi menjadi MnO_4^{2-} dan MnO_2 pada larutan alkali

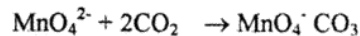
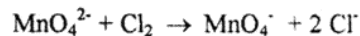
atau menjadi MnO_4^- dan MnO_4 pada larutan asam.

Mangan (VI) d^1 . Senyawa mangan (VI) berwarna hijau tua, dapat dibuat dari reaksi antara MnO_2 dan KOH dengan adanya air atau oksidator lainnya, atau dengan mereaksikan $KMnO_4$ dengan alkalis. Reaksinya adalah :



Mangan tidak stabil dan akan terdisproporsionasi menjadi permanganat dan MnO_2 pada suasana asam lemah, misalnya pada penambahan asam karbonat.

Mangan (VII) d^0 . Mangan (VII) atau permanganat, pada skala industri dibuat dengan mengubah MnO_2 menjadi manganat dilanjutkan dengan oksidasi elektrolitik yang mengubahnya menjadi permanganat. Di laboratorium, manganat dapat diubah menjadi permanganat dengan menambahkan asam karbonat, CO_2 padat atau dengan klorinasi. Reaksinya adalah :



Larutan permanganat berwarna ungu tua dan digunakan secara luas sebagai oksidator untuk titrasi redoks (titrasi permanganometri). $KMnO_4$ terdekomposisi dengan katalis cahaya sehingga penempatan larutan harus pada wadah dan ruangan yang gelap.

Dengan melakukan sintesis dan reaksi-reaksi sederhana senyawa mangan dapat ditentukan bilangan oksidasi maupun sifat-sifatnya.

EKSPERIMEN

Pembuatan tris (2,4 - pentanadionato) mangan (III)

Dilarutkan 5 g $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ dalam 100 ml aquadés. Dalam wadah yang lain, dilarutkan 13 g Natrium asetat terhidrat dalam 100 ml aquades. Dua larutan tersebut dicampurkan dalam gelas beker 1000 ml, diaduk dengan pengaduk magnet dan ditambahkan 21 ml acetylacetonate bertetes-tetes. Setelah ditambahkan bertetes-tetes larutan Natrium asetat (13 g dalam 50 ml aquades) dipanaskan pada temperatur $60^\circ C$ selama 10 menit. Setelah bercampur sempurna, didinginkan dalam pendingin es, kemudian kristal yang diperoleh disaring dengan penyaring buchner dan dibiarkan pada temperatur kamar sampai kristal kering. Ditimbang dan dihitung prosen produknya.

Pembuatan Kalium Manganat

Dipanaskan 6 g KOH, 2 g $KMnO_4$ dan 5ml aquadest dipanaskan sampai terjadi lelehan selama 15-30 menit. Warna akan berubah dari ungu menjadi hijau tua. Ditambahkan 3-5 pelet KOH jika belum terjadi perubahan warna. Pemanasan dihentikan dan ditambahkan pada lelehan 10 g KOH dalam 10 ml air. Campuran didinginkan dalam air 25. Kristal yang diperoleh dikeringkan dengan drying agent dalam desikator. Kristal ditimbang dan dihitung prosentase hasilnya.

Pembuatan Kalium permanganat

Dipanaskan 5 g KOH, 2,5 g $KClO_3$ dan 2g MnO_2 dipanaskan dalam wadah 'iron crucible' sampai terjadi lelehan berwarna hijau tua. Lelehan tersebut didinginkan kemudian diekstrak dengan 200 ml air. Ditambahkan padatan CO_2 sampai tidak ada warna hijau (atau dengan penambahan asam sulfat atau dengan klorinasi), kemudian disaring dengan penyaring buchner. Hasil dikarakterisasi dengan spektrometri menggunakan larutan $KMnO_4$ standar. Panjang gelombang maksimum $KMnO_4$ adalah 450 nm.

Reaksi-reaksi Mangan

Reaksi dilakukan dalam tabung reaksi dan diamati perubahan yang terjadi.

1. Ke dalam 2 ml larutan 5% $MnSO_4$ ditambahkan 2 ml NaOH. Larutan tersebut diuapkan pada cawan gelas selama 15 menit. Diamati perubahan yang terjadi.
2. Ke dalam 0,5 g MnO_2 ditambahkan 4 ml HCl 6M, dipanaskan menggunakan waterbath. Diamati gas yang keluar dari tabung.
3. Dicampurkan 1 g $KClO_3$ dan 1 g MnO_2 dalam tabung reaksi. Saat reaksi terjadi, tabung reaksi dimasukkan ke dalam gelas beker yang berisi air dingin sehingga terjadi reaksi spontan. Dicatat perubahan yang terjadi.
4. Dimasukkan 0,5 g $KMnO_4$ ke dalam dasar tabung. Ditambahkan beberapa

- tetes gliserol. Diamati perubahan yang terjadi.
5. Dipanaskan 2 ml KMnO_4 dalam waterbath 60°C . Ditambahkan sedikit H_2SO_4 dan FeSO_4 sampai tidak terjadi lagi perubahan.
 6. Dipanaskan 1 ml KMnO_4 0,1 M dalam waterbath 60°C . Ditambahkan sedikit KOH dan FeSO_4 sampai tidak terjadi lagi perubahan yang dapat diamati.

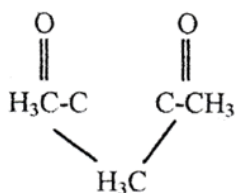
HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari berbagai percobaan diperoleh hasil sebagai berikut :

Pembuatan tris (2,4-Pentanadionato) mangan (III)

Pada percobaan ini dihasilkan tris (2,4-pentanadionato) mangan (III) sebanyak 6,33 gram dengan prosentase hasil 54,9% terhadap berat teoritis (11,53 g).

Senyawa 2,4 pentanadionato atau asetilasetonat (acac) merupakan ligan bidentat yang mempunyai struktur sebagai berikut



Ligan bidentat ini membentuk senyawa kompleks yang stabil dengan atom pusat mangan (III) yaitu tris (2, 4-pentanadionato) mangan (III).

Pembuatan Kalium manganat

Pada percobaan ini dihasilkan padatan berwarna hijau tua dengan berat 1,69 g

(68,08% terhadap berat teoritis = 2,48 g). Dalam percobaan ini, Kalium manganat dibuat dari reaksi antara KMnO_4 (mangan (VII)) dengan suatu alkalis KOH . Jika dilihat dari diagram potensial reduksi standar, hal ini mungkin, karena untuk mengubah MnO_4^- menjadi MnO_4^{2-} diperlukan $E^\circ = +0,56$ eV. Potensial reduksi ini cukup positif untuk membuat reaksi berlangsung spontan dari MnO_4^- menjadi MnO_4^{2-} .

Pembuatan Kalium permanganat

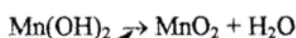
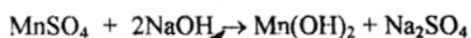
Pada percobaan ini dihasilkan larutan berwarna ungu tua dengan konsentrasi $2 \cdot 10^{-2}$ M. Jika dibandingkan dengan hasil teoritis ($6 \cdot 10^{-2}$ M), maka prosentase hasil sebesar 33,3%. Kalium permanganat dibuat dari proses oksidasi MnO_2 dengan suatu oksidator KClO_3 dalam suasana basa KOH . Terjadinya lelehan berwarna hijau tua menunjukkan bahwa manganat (seperti perc. 2) terbentuk lebih dulu. Untuk mengoksidasi lebih lanjut diperlukan CO_2 padat (dry ice). Karena tidak tersedia CO_2 padat, maka untuk mengoksidasi manganat menjadi permanganat ditambahkan larutan asam sulfat, sehingga produk bukan suatu padatan, melainkan berupa larutan yang stabil dalam suasana asam. Identifikasi hasil dilakukan dengan membandingkan serapan larutan hasil terhadap serapan larutan KMnO_4 standar. Keduanya mempunyai panjang gelombang maksimum yang sama yakni 450 nm, sehingga dapat disimpulkan bahwa KMnO_4 yang dihasilkan sesuai dengan standar.

Reaksi-reaksi mangan

1. Reaksi MnSO_4 dengan NaOH

Hasil reaksi antara dua larutan ini adalah endapan berwarna putih dan setelah diuapkan berubah menjadi coklat.

Warna putih tersebut adalah Mn(OH)_2 dan setelah diuapkan akan menjadi MnO_2 berwarna coklat, sesuai persamaan reaksi berikut:

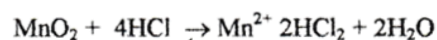


Dilihat dari diagram potensial reduksi standar, perubahan MnO_2 menjadi Mn(OH)_2 mempunyai harga $E^\circ = -0,05 \text{ eV}$ sehingga sangat mungkin terjadi proses sebaliknya dengan E° yang positif atau dengan kata lain Mn (II) tidak stabil dalam suasana basa.

2. Reaksi MnO_2 dengan HCl

Hasil reaksi dua larutan ini dicampur kemudian dipanaskan, timbul suatu gas berwarna coklat. Setelah itu larutan yang semula berwarna coklat menjadi tidak berwarna.

Gas yang dihasilkan adalah Cl_2 sedang perubahan warna larutan dari coklat menjadi tidak berwarna menunjukkan perubahan dari MnO_2 menjadi Mn^{2+} seperti reaksi berikut:



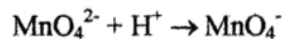
Terlihat di sini bahwa dalam suasana asam MnO_2 relatif tidak stabil dan cenderung berubah menjadi Mn^{2+} . Hal ini didukung oleh data E° untuk perubahan

dari MnO_2 menjadi Mn^{2+} sebesar 1,25 eV dalam suasana asam.

3. Reaksi KClO_3 dengan MnO_2

Adanya oksidator KClO_3 menyebabkan MnO_2 teroksidasi ke tingkat oksidasi yang lebih tinggi. Warna hijau menunjukkan bahwa produk yang terbentuk adalah mangan (VI) atau manganat. Pada saat dimasukkan air dingin, tabung pecah. Hal ini menunjukkan kemungkinan reaksi bersifat eksotermis. Setelah bercampur air, larutan hijau berubah menjadi ungu, sebagai indikasi bahwa air di sini memberi suasana asam sehingga manganat teroksidasi menjadi permanganat.

Reaksinya adalah :



4. Reaksi KMnO_4 dengan Gliserol

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa KMnO_4 larut dan berwarna coklat. Warna coklat menunjukkan terbentuknya MnO_2 . Gliserol merupakan asam organik karena mempunyai 3 atom H yang terikat pada O. Dalam suasana asam MnO_4^- memerlukan $E^\circ = 1,70 \text{ eV}$ untuk berubah menjadi MnO_2 sehingga penambahan asam lemah seperti gliserol mampu mengubah secara spontan MnO_4^- menjadi MnO_2 .

5. Reaksi KMnO_4 , H_2SO_4 , dan FeSO_4

Dengan penambahan H_2SO_4 dan FeSO_4 , ternyata warna ungu larutan KMnO_4^- berubah menjadi tak berwarna. Hal ini menunjukkan bahwa MnO_4^- berubah menjadi Mn^{2+} . Di sini terjadi suatu reaksi reduksi dari Mn (VII) menjadi Mn (II)

yang lebih stabil, dengan adanya suatu asam kuat.

6. Reaksi KMnO_4 , KOH dan FeSO_4

Penambahan basa KOH dan garam FeSO_4 menyebabkan perubahan warna larutan dari ungu menjadi coklat. Perubahan ini merupakan indikasi bahwa penambahan basa kuat KOH menyebabkan reaksi reduksi MnO_4^- menjadi MnO_2 atau mangan (VII) menjadi mangan (IV).

KESIMPULAN

Keadaan bilangan oksidasi mangan dalam berbagai tingkat dan kestabilan senyawanya dapat diamati melalui sintesis dan reaksi-reaksi sederhana. Mangan (II) stabil dalam suasana asam. Mangan (III) stabil sebagai senyawa kompleks, Mangan (IV) stabil dalam bentuk oksidanya MnO_2 , Mangan (VI) stabil dalam suasana basa dan Mangan (VII) stabil dalam suasana asam dan yang paling stabil adalah mangan (II).

Kondisi asam dan basa sangat mempengaruhi perubahan tingkat oksidasi mangan dari satu keadaan ke keadaan lainnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. AG. Sharpe, 1992, *Inorganic Chemistry*, John Wiley & Son, Inc, New York.
2. Atkin, P.W., 1990, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford.
3. Cotton, F.A., and Wilkinson, G., 1988, *Advance Inorganic Chemistry*, 5th, edition Interscience, New York.
4. Anonim, 1996, *Chemistry*, Departemen of Chemistry, Dalhousie University.
5. Levasan, W. and McAuliffe C.A., *Higher Oxidation Solution Chemistry of Manganese*, Coord. Chem. Rew, 1972, 7, 353.
6. Powell, R.E., *The Five Equivalent d Orbitals*, J. Chem. Educ., 1968, 45, 1.
7. Miesster G L. & Tarr D.A., 1991, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood, New Jersey.