

## 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.

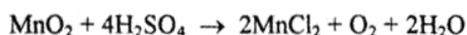
Key words : Manganese, oxidation solution, manganese compounds.

### 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 :

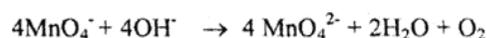


**Mangan (IV)  $d^3$ .** Bentuk kimiawi dari Mangan (IV) lebih sukar diperoleh daripada Mangan (III). Bentuk oksida yang ada dan bersifat sangat stabil adalah  $MnO_2$  (warna coklat tua).  $MnO_2$  merupakan bahan utama pembuat baterai kering.

**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

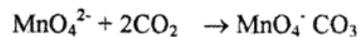
atau menjadi  $MnO_4^-$  dan  $MnO_4$  pada larutan asam.

**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 aquades. 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*

Dipanasakan 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*

Dipanasakan 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  $\text{KMnO}_4$  dalam waterbath  $60^\circ\text{C}$ . Ditambahkan sedikit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{FeSO}_4$  sampai tidak terjadi lagi perubahan.
  6. Dipanaskan 1 ml  $\text{KMnO}_4$  0,1 M dalam waterbath  $60^\circ\text{C}$ . Ditambahkan sedikit  $\text{KOH}$  dan  $\text{FeSO}_4$  sampai tidak terjadi lagi perubahan yang dapat diamati.

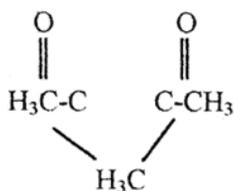
### HASIL DAN PEMBAHASAN

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  $\text{KMnO}_4$  (mangan (VII)) dengan suatu alkalis  $\text{KOH}$ . Jika dilihat dari diagram potensial reduksi standar, hal ini mungkin, karena untuk mengubah  $\text{MnO}_4^-$  menjadi  $\text{MnO}_4^{2-}$  diperlukan  $E^\circ = +0,56$  eV. Potensial reduksi ini cukup positif untuk membuat reaksi berlangsung spontan dari  $\text{MnO}_4^-$  menjadi  $\text{MnO}_4^{2-}$ .

#### *Pembuatan Kalium permanganat*

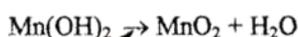
Pada percobaan ini dihasilkan larutan berwarna ungu tua dengan konsentrasi  $2 \cdot 10^{-2}$  M. Jika dibandingkan dengan hasil teoritis ( $6 \cdot 10^{-2}$  M), maka prosentase hasil sebesar 33,3%. Kalium permanganat dibuat dari proses oksidasi  $\text{MnO}_2$  dengan suatu oksidator  $\text{KClO}_3$  dalam suasana basa  $\text{KOH}$ . Terjadinya lelehan berwarna hijau tua menunjukkan bahwa manganat (seperti perc. 2) terbentuk lebih dulu. Untuk mengoksidasi lebih lanjut diperlukan  $\text{CO}_2$  padat (dry ice). Karena tidak tersedia  $\text{CO}_2$  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  $\text{KMnO}_4$  standar. Keduanya mempunyai panjang gelombang maksimum yang sama yakni 450 nm, sehingga dapat disimpulkan bahwa  $\text{KMnO}_4$  yang dihasilkan sesuai dengan standar.

#### *Reaksi-reaksi mangan*

### 1. Reaksi $\text{MnSO}_4$ dengan $\text{NaOH}$

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

Warna putih tersebut adalah  $\text{Mn(OH)}_2$  dan setelah diuapkan akan menjadi  $\text{MnO}_2$  berwarna coklat, sesuai persamaan reaksi berikut:

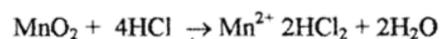


Dilihat dari diagram potensial reduksi standar, perubahan  $\text{MnO}_2$  menjadi  $\text{Mn(OH)}_2$  mempunyai harga  $E^\circ = -0,05 \text{ eV}$  sehingga sangat mungkin terjadi proses sebaliknya dengan  $E^\circ$  yang positif atau dengan kata lain Mn (II) tidak stabil dalam suasana basa.

### 2. Reaksi $\text{MnO}_2$ dengan $\text{HCl}$

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  $\text{Cl}_2$  sedang perubahan warna larutan dari coklat menjadi tidak berwarna menunjukkan perubahan dari  $\text{MnO}_2$  menjadi  $\text{Mn}^{2+}$  seperti reaksi berikut:



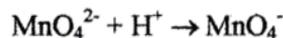
Terlihat di sini bahwa dalam suasana asam  $\text{MnO}_2$  relatif tidak stabil dan cenderung berubah menjadi  $\text{Mn}^{2+}$ . Hal ini didukung oleh data  $E^\circ$  untuk perubahan

dari  $\text{MnO}_2$  menjadi  $\text{Mn}^{2+}$  sebesar  $1,25 \text{ eV}$  dalam suasana asam.

### 3. Reaksi $\text{KClO}_3$ dengan $\text{MnO}_2$

Adanya oksidator  $\text{KClO}_3$  menyebabkan  $\text{MnO}_2$  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 $\text{KMnO}_4$ dengan Gliserol

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa  $\text{KMnO}_4$  larut dan berwarna coklat. Warna coklat menunjukkan terbentuknya  $\text{MnO}_2$ . Gliserol merupakan asam organik karena mempunyai 3 atom H yang terikat pada O. Dalam suasana asam  $\text{MnO}_4^-$  memerlukan  $E^\circ = 1,70 \text{ eV}$  untuk berubah menjadi  $\text{MnO}_2$  sehingga penambahan asam lemah seperti gliserol mampu mengubah secara spontan  $\text{MnO}_4^-$  menjadi  $\text{MnO}_2$ .

### 5. Reaksi $\text{KMnO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dan $\text{FeSO}_4$

Dengan penambahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{FeSO}_4$ , ternyata warna ungu larutan  $\text{KMnO}_4^-$  berubah menjadi tak berwarna. Hal ini menunjukkan bahwa  $\text{MnO}_4^-$  berubah menjadi  $\text{Mn}^{2+}$ . Di sini terjadi suatu reaksi reduksi dari Mn (VII) menjadi Mn (II)

yang lebih stabil, dengan adanya suatu asam kuat.

#### 6. Reaksi $\text{KMnO}_4$ , $\text{KOH}$ dan $\text{FeSO}_4$

Penambahan basa  $\text{KOH}$  dan garam  $\text{FeSO}_4$  menyebabkan perubahan warna larutan dari ungu menjadi coklat. Perubahan ini merupakan indikasi bahwa penambahan basa kuat  $\text{KOH}$  menyebabkan reaksi reduksi  $\text{MnO}_4^-$  menjadi  $\text{MnO}_2$  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  $\text{MnO}_2$ , 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*, 5<sup>th</sup>, 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.