



UNIVERSITAS INDONESIA

**APLIKASI KOMPLEKS BESI(II)-1,2,4-TRIAZOL UNTUK
SENYAWA SENSOR SUHU PADA *DISPLAY* FENOMENA
*SPIN CROSSOVER***

TESIS

YENITA

0906577280

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM MAGISTER ILMU KIMIA
UNIVERSITAS INDONESIA
DEPOK
JUNI 2012**

PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun yang dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Yenita

NPM : 0906577280

Tanda Tangan :



Tanggal : Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : YENITA
NPM : 0906577280
Program Studi : MAGISTER ILMU KIMIA
Judul Tesis : Aplikasi Kompleks Besi(II)-1,2,4-Triazol
Untuk Senyawa Sensor Suhu pada *Display*
Fenomena *Spin Crossover*

Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sains, pada Program Studi Magister Ilmu Kimia ,Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr.rer.nat. Agustino Zulys S.Si.,M.Sc.

(..........)

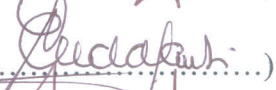
Penguji : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi

(..........)

Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih Krisnandi M.Sc.

(..........)

Penguji : Dr.rer.nat. Widayanti Wibowo

(..........)

Penguji : Dr. Yoki Yulizar

(..........)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 2 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah puji syukur dipanjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala petunjuk, rahmat, dan karunia-Nya penulis berhasil menyelesaikan tugas akhir dan penulisan tesis ini. Penulis menyadari, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak mulai dari masa perkuliahan sampai dengan penyusunan tesis ini tentulah sulit untuk menyelesaikannya, oleh karenanya penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dr.rer.nat.Agustino Zulys,S.Si.,M.Sc., selaku Pembimbing atas segala saran, bimbingan dan nasehatnya selama penelitian berlangsung dan selama penulisan tesis ini.
2. Dr. Yuni Krisyuningsih Krisnandi, M.Sc., sebagai dosen pembimbing akademik, yang banyak memberi arahan semasa perkuliahan.
3. Dr. Endang Saepudin selaku Ketua Program Studi Magister Ilmu Kimia yang telah banyak memberikan arahan dan bimbingan baik secara administratif maupun secara keilmuan.
4. Dr. Asep Saefunillah selaku Sekretaris Program Studi Magister Ilmu Kimia yang telah banyak memberikan arahan dan bimbingan baik secara administratif maupun secara keilmuan.
5. Bapak dan Ibu dosen atas bimbingan dan pembelajaran yang diberikan kepada penulis sehingga menambah ilmu dan pengembangan wawasan.
6. Ir.Hedi Surahman selaku penanggung jawab Laboratorium Kimia, atas petunjuk dan bantuannya untuk memenuhi berbagai kebutuhan dalam kegiatan Laboratorium.
7. Bapak Hadi selaku karyawan Tata Usaha atas bantuannya untuk memenuhi berbagai kebutuhan Administrasi perkuliahan dan kelengkapan tugas akhir.
8. Kepala SMA Negeri 3 Jakarta dan Komite Sekolah atas kesempatan yang diberikan untuk melanjutkan studi di Program Magister Ilmu Kimia, serta rekan-rekan guru sejawat khususnya kepada sahabat Lindayanti L. yang telah banyak memberikan motivasi dan dukungan.

9. Suami dan anak-anak tercinta yang telah memberikan dukungan moral, semangat serta doa yang tulus.
10. Rekan-rekan sesama mahasiswa Magister Ilmu Kimia yang telah memberikan motivasi dan semangat kebersamaan selama perkuliahan.
11. Pihak-pihak lain yang telah memberikan dukungan lahir batin terhadap penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Harapan penulis semoga Allah SWT membalas kebaikan semua pihak yang telah banyak membantu penulis dalam menyelesaikan tugas akhir dan penulisan tesis ini. Semoga hasil penelitian ini dapat bermanfaat bagi perkembangan dunia ilmu pengetahuan, khususnya dalam bidang ilmu kimia.

Depok, Juni 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Yenita
NPM : 0906577280
Program Studi : Magister Ilmu Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Tesis

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif** (*Non-exclusive royalty-Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Aplikasi Kompleks Besi(II)-1,2,4-Triazol Untuk Senyawa Sensor Suhu pada Display Fenomena Spin Crossover


beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 2 Juli 2012

Yang menyatakan,


(Yenita)

ABSTRAK

APLIKASI KOMPLEKS BESI(II)-1,2,4-TRIAZOL UNTUK SENYAWA SENSOR SUHU PADA *DISPLAY* FENOMENA *SPIN CROSSOVER*

Yenita
0906577280

Senyawa kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol dan anion ClO_4^- serta BF_4^- telah berhasil disintesis ulang dengan menggunakan variasi pelarut air dan etanol. Pada temperatur ruang, senyawa kompleks yang dihasilkan dengan anion ClO_4^- berwarna pink dan BF_4^- berwarna pink-ungu yang keduanya menunjukkan keadaan spin rendah. Rumus kimia senyawa kompleks yang dihasilkan dari pelarut air adalah $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Htrz = 1,2,4-triazol; trz^- = ion triazolat). Aplikasi kompleks tersebut pada permukaan keramik dan gelas dilakukan untuk membuat *display* atau model alat peraga fenomena *spin crossover* (SCO) melalui pengamatan efek termokromik. Dengan *display* tersebut semua senyawa kompleks menunjukkan efek histeresis, yaitu jalur transisi ketika dipanaskan berbeda dengan ketika didinginkan. Lebar histeresis kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ adalah 40 K ($T_{1/2\uparrow} = 392$ K dan $T_{1/2\downarrow} = 352$ K) sedangkan untuk kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ adalah 38 K ($T_{1/2\uparrow} = 375$ K dan $T_{1/2\downarrow} = 337$ K). Aplikasi pada permukaan keramik dan gelas dapat dijadikan sensor suhu pada *display* model atau alat peraga sederhana untuk pengenalan senyawa kompleks SCO.

Kata kunci: kompleks besi(II), ligan 1,2,4-triazol, anion ClO_4^- dan BF_4^- , spin rendah, spin tinggi, termokromik, histeresis, *display* SCO

ABSTRACT

APPLICATION OF IRON(II)-1,2,4-TRIAZOLE COMPLEXES AS TEMPERATURE SENSORIC COMPOUNDS FOR DISPLAY OF SPIN CROSSOVER PHENOMENON

Yenita

0906577280

Iron(II) complexes with 1,2,4-triazole ligand and different anions, ClO_4^- and BF_4^- , have been resynthesized using aqueous and ethanol systems. At room temperature the colour of ClO_4^- complex is pink and BF_4^- complexes are pink-violet, this represents an iron(II) in low spin state. The chemical formula of iron(II) complexes are $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Htrz = 1,2,4-triazole; trz^- = triazolate ion) isolated from aqueous systems. The complexes have been applied on ceramic and glass surfaces to make simple display model of spin crossover (SCO) phenomena. All complexes showed hysteresis effect, where the increased temperature transition different from the decreased temperature transition. The hysteresis width of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ is 40 K ($T_{1/2\uparrow} = 392$ K and $T_{1/2\downarrow} = 352$ K) and for $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ is 38 K ($T_{1/2\uparrow} = 375$ K and $T_{1/2\downarrow} = 337$ K). The application on ceramic and glass surfaces can be used as a temperature sensor model to introduce the SCO phenomena.

Keywords: Iron(II) complex, 1,2,4-triazole ligand, ClO_4^- and BF_4^- anions, low spin, high spin, thermochromic, hysteresis, SCO display model.

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMBUNG	
HALAMAN JUDUL.....	i
PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT.....	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Ruang Lingkup Penelitian	4
1.5. Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Pembentukan Senyawa Koordinasi.....	6
2.2 Teori Medan Kristal	6
2.3 Senyawa Kompleks Oktahedral	7
2.4 Warna pada Senyawa Koordinasi	9
2.5 Fenomena <i>Spin Crossover</i>	10
2.6 Fenomena <i>Spin Crossover</i> pada Kompleks Besi(II) dengan Ligan 1,2,4-Triazol.....	13
2.7 Aplikasi Kompleks Besi(II) dengan Ligan 1,2,4-Triazol pada <i>Display/Model Fenomena Spin Crossover</i>	16
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	19
3.1. Sintesis.....	19
3.1.1 Peralatan dan Bahan.....	19
3.1.2 Prosedur Sintesis	20
3.1.3 Diagram Alir Penelitian	22
3.2. Analisis.....	23
3.2.1. Penentuan Rumus Kimia Senyawa Kompleks.....	23
3.2.2. Penentuan Kerentanan Magnetik (Momen Magnet) dengan Neraca Suseptibilitas Magnetik	23
3.2.3 Analisa Difraktometer Sinar-X (XRD)	24
3.3 Pengujian Fenomena SCO	24

3.3.1	Pengujian Fenomena SCO Senyawa Kompleks Sebelum Aplikasi.....	24
3.3.2	Pengujian Fenomena SCO pada Aplikasi Senyawa Kompleks.....	25
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	27
4.1	Sintesis Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{X}_2$	27
4.1.1	Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$	27
4.1.2	Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$	29
4.2	Pengujian penggantian anion	31
4.3	Penentuan Rumus Kimia Senyawa Kompleks.....	32
4.4	Pengukuran Sifat Magnetik/Penentuan Momen Magnetik	33
4.5	Analisa Difraktometer Sinar-X (XRD)	34
4.6	Efek termokromik kompleks Besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol akibat fenomena SCO	36
4.7	Aplikasi dan Pengujian <i>Spin Crossover</i> Senyawa Kompleks	37
4.8	Pengaruh ion logam pengotor terhadap fenomena SCO.....	42
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN.....	43
5.1	Kesimpulan	43
5.2	Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	45

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kompleks oktahedral dan orbital d pada sumbu Cartesian: (a) orientasi ligan pada kompleks oktahedral; (b) orbital d pada sumbu Cartesian.....	7
Gambar 2.2	Pembelahan orbital d pada medan oktahedral.....	8
Gambar 2.3	Hubungan antara warna senyawa kompleks dengan panjang gelombang: (a) Warna dan panjang gelombang sinar tampak; (b) roda warna, warna yang diserap dan komplementnya pada daerah sinar tampak.....	10
Gambar 2.4	Mekanisme <i>spin crossover</i> pada kompleks oktahedral besi II.....	11
Gambar 2.5	Jenis – jenis kurva transisi; (a) perlahan/kontinu; (b) serentak/diskontinu; (c) serentak disertai histeresis; (d) bertahap; (e) tidak tuntas.....	12
Gambar 2.6	Efek kooperatif antar ion logam; (a). senyawa satu inti (<i>mononuclear</i>), interaksi lemah dan tidak mengakibatkan histeresis; (b). senyawa kompleks polimerik, interaksi kuat dan disertai histeresis yang lebar.....	13
Gambar 2.7	Struktur ligan 1,2,4-1 <i>H</i> (4 <i>H</i>)-triazol.....	14
Gambar 2.8	Struktur polimer kompleks besi II dengan ligan Htrz berdasarkan pengamatan EXAFS.....	16
Gambar 3.1	Diagram alir Sintesis senyawa $[\text{Fe}(\text{trzH})_3]\text{X}_2$	22
Gambar 3.2	Aplikasi senyawa kompleks pada permukaan keramik: (a) Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$; (b) Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$	25
Gambar 3.3	Pengaturan alat pengujian fenomena SCO senyawa kompleks pada keramik model SCO	27
Gambar 4.1	Endapan pada proses sintesis $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$: (a). Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$; (b). Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$	28
Gambar 4.2	Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$	29
Gambar 4.3	Grafik rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ terhadap variasi konsentrasi ligan 1,2,4-triazol.....	29
Gambar 4.4	Endapan senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$	30
Gambar 4.5	Grafik rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ terhadap variasi konsentrasi ligan 1,2,4-triazol dengan pelarut air dan etanol.....	31
Gambar 4.6	Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dari pelarut: (a). air; (b). etanol.....	32
Gambar 4.7	Pengujian penggantian anion: (a). $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2$ dengan AgNO_3 terbentuk endapan putih; (b). $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dengan AgNO_3 tidak terbentuk endapan putih..	33
Gambar 4.8	Difraktogram senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$: (a) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ hasil sintesis; (b) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ standar.....	36

Gambar 4.9	Difraktogram senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$: (a) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ hasil sintesis; (b) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ standar.....	37
Gambar 4.10	Warna serbuk senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$: (a) temperatur ruang; (b) di atas temperatur ruang.....	38
Gambar 4.11	Kurva transisi kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$	40
Gambar 4.12	Kurva transisi kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$	41
Gambar 4.13	Pengaruh ion logam pengotor terhadap fenomena SCO: (a) temperatur di atas temperatur ruang; (b) temperatur ruang setelah pemanasan	42

DAFTAR TABEL

Tabel 3. 1	Berbagai perbandingan mol ion besi II terhadap Htrz pada sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$	21
Tabel 3. 2	Data pengukuran kerentanan magnetik senyawa standar, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan senyawa kompleks hasil sintesis.....	24
Tabel 4.1	Perkiraan rumus kimia dengan pendekatan kadar Fe, C, H, dan N.....	34
Tabel 4. 2	Harga momen magnetik (μ) senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dari pelarut air dan etanol terhadap variasi konsentrasi ligan Htrz.....	35

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Perhitungan rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$	47
Lampiran 2	Tabel kemungkinan rumus kimia senyawa kompleks	51
Lampiran 3	Data hasil pengukuran EDX	53
Lampiran 4	Data hasil pengukuran C, H, N Analyser	55
Lampiran 5	Perhitungan momen magnetik senyawa kompleks	56
Lampiran 6	Pengujian fenomena SCO pada keramik <i>display</i> /model SCO	60

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Senyawa kompleks besi(II) adalah salah satu senyawa anorganik yang menarik sebab memiliki konfigurasi elektron terluar d^6 . Dengan konfigurasi elektron seperti itu, besi(II) dapat membentuk senyawa kompleks dengan sifat magnetik yang berbeda tergantung pada kekuatan medan ligannya. Pada medan ligan kuat kompleks besi(II) bersifat diamagnetik karena semua elektronnya berpasangan (spin rendah) sedangkan pada medan ligan lemah bersifat paramagnetik karena ada empat elektron yang tidak berpasangan (spin tinggi). Suatu senyawa kompleks yang dapat mengalami perubahan sifat magnetik sebagai akibat dari perubahan spin elektron dikenal dengan nama senyawa *spin crossover* (SCO) atau transisi spin (TS). Perbedaan sifat magnetik tersebut dapat digunakan sebagai bahan sensor.

Senyawa kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol adalah salah satu senyawa yang dapat mengalami SCO sebab ligan tersebut dapat menimbulkan medan *intermediate*, dimana memungkinkan terjadinya transisi spin elektron dari spin rendah ke spin tinggi secara reversible ketika ada pengaruh luar seperti temperatur. *Spin crossover* pada senyawa tersebut juga disertai dengan perubahan warna, yaitu berwarna pink pada suhu rendah dan putih-krem pada suhu tinggi (Kröber dkk., 1993 dan 1994; Sugiyarto dan Goodwin, 1994).

Senyawa kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol dan turunannya memiliki potensi untuk diaplikasikan sebagai bahan penyimpan memori (Kahn dkk., 1992). Namun aplikasi sebagai model untuk pembelajaran kimia belum banyak dilakukan. Salah satu cara yang pernah dilakukan untuk memperkenalkan senyawa SCO adalah dengan mengukur perubahan sifat magnetik terhadap temperatur. Pengukuran tersebut menggunakan alat pengukur kerentanan

magnetik yang dimodifikasi dengan pengatur temperatur (Hutchinson dkk., 1980; Lötzt, 2008).

Revolusi cara belajar sebagai penunjang pendidikan global adalah sebuah paradigma untuk mengubah dan memperbaiki cara-cara belajar seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan di seluruh dunia. Hal ini diyakini akan dapat mempercepat pemahaman siswa untuk menyerap ilmu yang lebih banyak dan bermanfaat namun dalam waktu yang relatif singkat. Maka belajar akan efektif bila dilaksanakan dalam keadaan *fun*, oleh karenanya menciptakan suatu model/display yang menarik dan menyenangkan untuk pembelajaran sangatlah diperlukan (Dryden dan Vos, 2001).

Metode aplikasi pada penelitian ini identik dengan suatu produksi industri luar negeri alat-alat rumah tangga seperti mug atau gelas, vas bunga, lampu hias dan lain-lain dari bahan keramik dan gelas. Peristiwa yang terjadi pada alat-alat ini adalah perubahan warna secara reversibel dari bahan kimia yang menjadi bahan *coating* atau *grafting* didinding bagian luar wadah. Perubahan warna ini terjadi jika alat-alat tersebut terinduksi oleh panas. Metode ini juga telah diikuti oleh kreatifitas produksi lukis, desain grafis dalam negeri sehingga berkembang menjadi suatu material modern yang menarik dan dapat menambah nilai ekonomisnya.

Aplikasi untuk model yang dirancang dalam penelitian ini diharapkan dapat menjadi media pembelajaran yang menarik dan mempermudah pemahaman siswa tentang aspek yang dipelajari terutama tentang sifat senyawa koordinasi (senyawa kompleks) khususnya sifat magnetik dan warna. Selain itu model ini diharapkan juga dapat menambah wawasan ilmiah sehingga siswa termotivasi untuk berkarya dan berkompetisi secara ilmiah.

Penelitian ini merupakan pengembangan dan melengkapi kekurangan dari penelitian sebelumnya (Labanu, 2010) dimana dilakukan penggantian salah satu anion dalam senyawa kompleks besi(II) triazole, yaitu ClO_4^- sebagai pengganti

anion PF_6^- . Hal ini dikarenakan anion PF_6^- kurang efisien dalam teknik pengambilan data dan waktu pengujian. Disamping itu ukuran anion ClO_4^- lebih kecil dibandingkan anion PF_6^- yang menyebabkan senyawa kompleks yang terbentuk memiliki suhu transisi lebih tinggi. Selain itu dilakukan juga prosedur lain pada sintesis senyawa kompleks untuk membandingkan rendemen hasil sintesis dengan perbedaan prosedur tersebut. Pengamatan pengaruh ion logam pengotor terhadap fenomena SCO dilakukan karena pada proses aplikasi ditemukan beberapa hal yang mengarah pada efek gangguan pada fenomena SCO tersebut.

Penelitian ini adalah aplikasi senyawa kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazole dan anion ClO_4^- serta BF_4^- dengan cara membuat *display* fenomena SCO dengan efek termokromik yang menyertainya, ini merupakan salah satu metode sederhana untuk mendeteksi atau mengenal SCO sebagai senyawa sensor suhu.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Mendeteksi fenomena *spin crossover* (SCO) melalui pengukuran efek termokromik pada aplikasi (*display*) kompleks besi(II)-1,2,4-triazol dengan anion ClO_4^- dan BF_4^- sebagai senyawa sensor suhu.
2. Membandingkan efisiensi waktu dan teknik pengambilan data uji efek termokromik SCO pada aplikasi senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol menggunakan anion ClO_4^- dengan senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol menggunakan anion PF_6^- .

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

Mensintesis senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazole dengan anion ClO_4^- sebagai pengganti anion PF_6^- untuk membandingkan efisiensi waktu dan teknik pengambilan data uji efek termokromik SCO dan mensintesis senyawa kompleks yang sama dengan anion BF_4^- dengan prosedur lain dari penelitian sebelumnya untuk membandingkan rendemen hasil sintesis.

Mendeteksi fenomena *spin crossover (SCO)* pada aplikasi senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazole dengan anion ClO_4^- dan anion BF_4^- (hasil sintesis) dengan mengukur persen perubahan warna terhadap suhu (termokromik) dengan pengamatan visual serta membandingkan kurva transisi hasil penelitian dengan kurva transisi senyawa kompleks yang diperoleh Sugiyarto dan Goodwin (1994).

Mengamati pengaruh ion logam pengotor terhadap fenomena *spin crossover (SCO)*

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini diawali dengan mensintesis senyawa kompleks besi(II)-1,2,4- triazol dengan anion ClO_4^- dan BF_4^- diharapkan dapat mengatasi kekurangan penelitian sebelumnya yang menggunakan anion PF_6^- (Labanu, 2010) sebab anion ClO_4^- memiliki suhu transisi yang tidak terlalu jauh diatas suhu ruang. Hal ini mengacu pada sintesis senyawa kompleks yang dilakukan oleh Sugiyarto dan Goodwin (1994) dimana dengan penggunaan berbagai anion menunjukkan suhu transisi yang berbeda. Dilakukan juga prosedur lain pada sintesis kompleks dengan anion BF_4^- dimaksudkan untuk membandingkan rendemen hasil sintesis pada prosedur yang dilakukan oleh Labanu (2010).

Senyawa kompleks hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan beberapa alat instrumentasi maupun konvensional dan hasilnya dianalisis sesuai kebutuhan. Instrumentasi yang digunakan antara lain *Magnetik Susceptibility Balance (MSB)*, Spektroskopi Energi Dispersive Sinar-X (EDX), CHN Analyzer, dan Difraktometer sinar X (XRD). Sedangkan uji anion menggunakan cara konvensional dengan mengidentifikasi senyawa yang mengandung anion pada kompleks antara dan senyawa yang mengandung anion pada kompleks yang diinginkan dengan reagen yang sesuai menggunakan tabung reaksi biasa.

Selanjutnya dilakukan pengujian fenomena *spin crossover (SCO)* melalui pengamatan visual efek termokromik yang menyertai SCO dengan cara

pemanasan serbuk senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazole dengan anion ClO_4^- dan BF_4^- , dan aplikasinya menggunakan wadah keramik yang diisi dengan minyak kelapa sebagai media konduktor panas. Hasil pengujian diharapkan dapat menunjukkan tipe transisi serentak dengan histeresis yang ditunjukkan oleh kurva transisi (Gütlich dan Goodwin, 2004).

Penambahan ion logam (Na^+ , Pb^{2+} dan Hg^{2+}) pada senyawa hasil sintesis dilakukan untuk pengamatan pengaruh ion logam pengotor terhadap fenomena SCO berdasarkan pengalaman pada proses aplikasi.

1.5 Manfaat Penelitian

Secara umum metoda aplikasi yang dikembangkan dapat digunakan untuk pengenalan fenomena *spin crossover* khususnya dimanfaatkan untuk *display* model pada pembelajaran kimia baik dalam aktifitas belajar dikelas maupun dalam aktifitas kegiatan ilmiah. Disamping itu metoda aplikasi ini juga bermanfaat untuk dikembangkan sebagai kreatifitas seni desain grafis dan seni lukis yang menarik dengan menggunakan media yang sesuai.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pembentukan Senyawa Koordinasi

Dalam rangka menjelaskan sifat pengikatan logam terhadap ligan, yaitu bagaimana ligan mempengaruhi tingkat-tingkat energi orbital d, para ahli senyawa koordinasi mengemukakan teori ikatan valensi (*valence bond theory*), teori medan kristal (*crystal field theory*), dan teori orbital molekul (*molecular orbital theory*). Ketiga teori ini saling melengkapi dalam menjelaskan struktur, sifat magnet, dan sifat spektroskopi senyawa koordinasi. Namun yang sangat terkait dalam penelitian ini adalah teori medan kristal pada senyawa kompleks oktahedral.

2.2 Teori Medan Kristal

Oleh beberapa ahli fisika, diantaranya teori medan kristal (*Crystal Field Theory*) telah ditemukan oleh Hans Bethe pada tahun 1929. Pada awal perkembangan teori medan kristal, interaksi antara ion logam dengan ligan-ligan dianggap sepenuhnya interaksi elektrostatis. Modifikasi ini dilakukan pada tahun 1935 oleh J.H. Van Vleck dengan memasukkan interaksi kovalen. Secara umum teori medan kristal yang telah dimodifikasi dengan memasukkan interaksi kovalen disebut teori medan ligan (*Ligand Field Theory*). Meskipun munculnya teori medan kristal dapat dianggap sezaman dengan munculnya teori ikatan valensi, namun teori medan kristal kurang dikenal oleh para pakar kimia koordinasi. Para pakar kimia koordinasi pada waktu itu tampaknya cukup puas dengan menggunakan teori ikatan valensi untuk menjelaskan struktur dan kemagnetan senyawa-senyawa koordinasi, sehingga selama 20 tahun setelah dikemukakan oleh Hans Bethe, teori medan kristal hanya digunakan dalam bidang fisika zat padat.

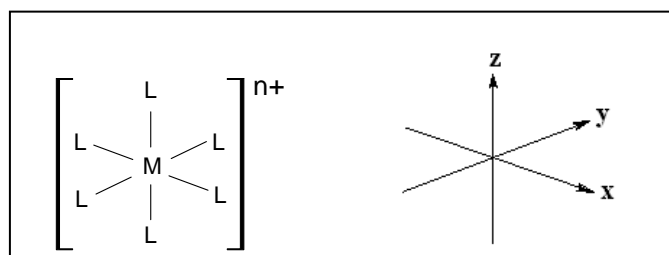
Oleh beberapa ahli kimia, teori medan kristal digunakan dan dikembangkan sekitar tahun 1951 dan dapat dipakai untuk mengatasi kelemahan-kelemahan yang terdapat pada teori ikatan valensi, seperti bentuk geometris dan *susceptibilitas* magnet. Pada teori medan kristal interaksi antara ion metal dengan ligan bersifat

elektrostatik atau ionik, di mana lima orbital d yang belum terisi penuh pada atom pusat dipengaruhi oleh medan elektrostatik. Medan elektrostatik ini dibangkitkan oleh ligan-ligan disekelilingnya. Dengan demikian kekuatan dan simetri medan tertentu dapat ditentukan pada kelima orbital d ion pusat

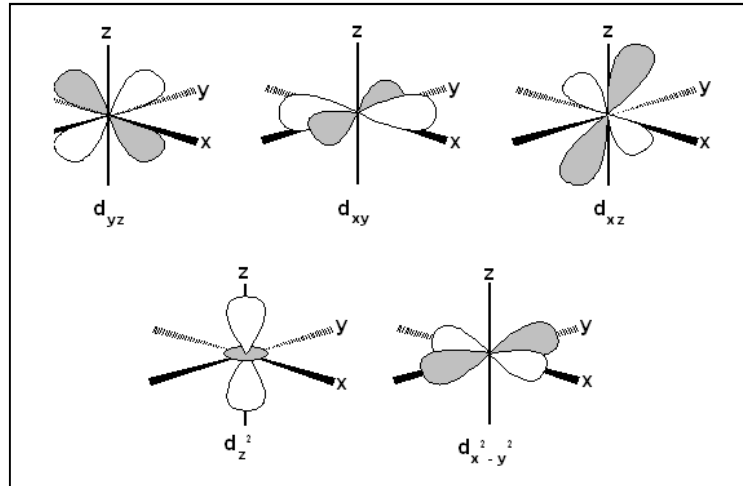
Jika ligan yang mempunyai ion negatif atau kutub negatif dari molekul mendekati ion pusat, maka kekuatan medan elektrostatik yang dihasilkan berbeda untuk struktur oktahedral, tetrahedral dan planar segi empat. Kekuatan gaya tolakan atau gaya tarikan tergantung pada letak ligan disekeliling ion pusat yang mempengaruhi kelima orbital d tersebut. Tolakan atau tarikan dapat menyebabkan bertambahnya energi orbital d pada ion pusat yang bersangkutan misalnya ion kompleks oktahedral.

2.3 Senyawa Kompleks Oktahedral

Senyawa kompleks adalah senyawa yang mengandung ion logam transisi (M) sebagai atom pusat dan dikelilingi oleh atom donor ligan (L) yang berikatan secara kovalen koordinasi. Pada kompleks oktahedral ML_6^{n+} (L = ligan monodentat), keenam ligan berada pada sumbu Cartesian x, y, dan z seperti ditunjukkan pada Gambar 2.1(a). Ligan pada keadaan itu menyebabkan pembelahan orbital d dari ion logam M sesuai orientasinya (Housecroft dan Sharpe, 2008).



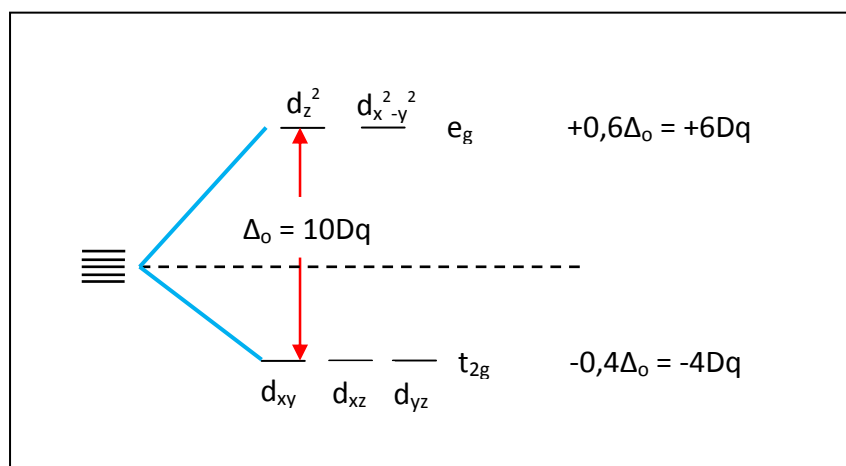
(a)



(b)

Gambar 2.1 Kompleks oktahedral dan orbital d pada sumbu Cartesian: (a) orientasi ligan pada kompleks oktahedral; (b) orbital d pada sumbu Cartesian

Orbital yang berada pada sumbu Cartesian (d_z^2 dan $d_{x^2-y^2}$) berada pada tingkat energi yang lebih tinggi disebabkan adanya interaksi langsung dengan ligan. Sedangkan orbital yang berada di antara sumbu-sumbu Cartesian (d_{yz} , d_{xy} , dan d_{xz}) berada pada tingkat energi yang lebih rendah. Bentuk orbital d dapat dilihat pada Gambar 2.1(b). Perbedaan energi tersebut menyebabkan terjadinya pembelahan orbital d menjadi dua kelompok orbital yaitu e_g (doblet) dan t_{2g} (triplet), seperti yang terlihat pada Gambar 2.2. Besarnya energi pembelahan antara orbital e_g dan t_{2g} disimbolkan dengan Δ_o atau $10Dq$ (Housecroft dan Sharpe, 2008).



Gambar 2.2 Pembelahan orbital d pada medan oktahedral

Besarnya pembelahan energi tersebut (Δ_o) tergantung pada kuat medan ligan relatif terhadap energi pemasangan elektron. Bila Δ_o lebih besar daripada energi yang diperlukan untuk memasang elektron (P) maka ligan tersebut menghasilkan medan kuat. Sebaliknya bila Δ_o lebih kecil daripada P maka ligan tersebut menghasilkan medan lemah.

Pembelahan energi (Δ_o) tersebut menyebabkan ion logam transisi dengan konfigurasi d^4 hingga d^7 dapat berada pada keadaan spin rendah (*low spin*; LS) jika dalam medan ligan kuat atau pada keadaan spin tinggi (*high spin*; HS) jika dalam medan ligan lemah. Dua keadaan spin tersebut menghasilkan sifat magnetik yang berbeda.

2.4 Warna pada Senyawa Koordinasi

Pada umumnya senyawa koordinasi dapat menyerap cahaya dengan baik pada daerah sinar infra merah, ultra violet dan sinar tampak (*visible*). Molekul yang mengabsorpsi energi radiasi akan mengalami berbagai perubahan kuantum seperti terjadi transisi elektronik, vibrasi, dan rotasi. Bila molekul mengabsorpsi sinar tampak atau ultra violet akan mengakibatkan berpindahnya elektron dari tingkat energi yang lebih rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Energi yang diserap senyawa koordinasi adalah khas antara senyawa yang satu dengan yang lain dan mengikuti persamaan :

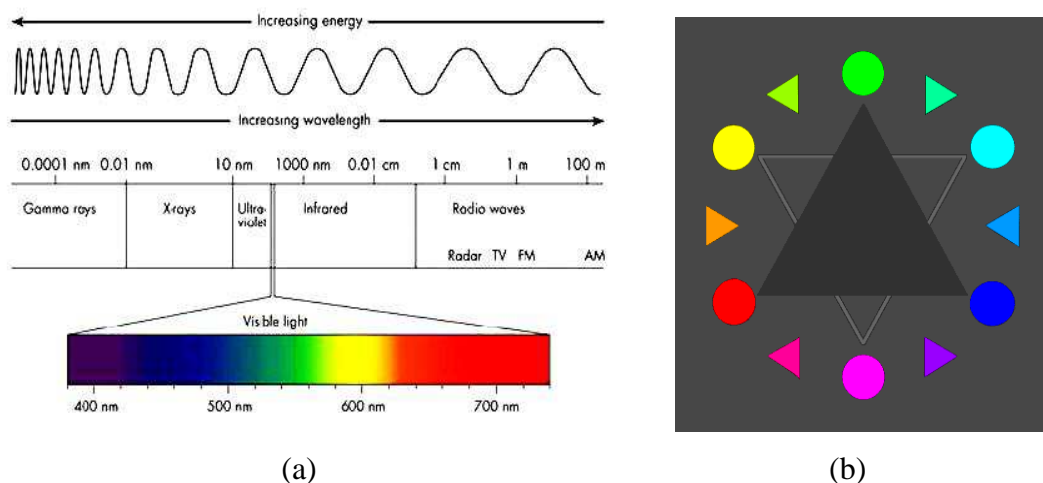
$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

dimana: ΔE = perbedaan tingkat energi
 h = konstanta Planck ($6,63 \times 10^{-27}$ erg det)
 ν = frekuensi (det^{-1})
 c = kecepatan cahaya (3×10^{10} cm det^{-1})
 λ = panjang gelombang (cm)

Warna senyawa kompleks oktahedral tersebut dapat dideteksi dengan mengukur panjang gelombang yang diserap oleh senyawa kompleks menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Puncak-puncak serapan pada spektrum senyawa koordinasi disebabkan oleh adanya berbagai transisi elektronik yang mungkin

terjadi, yaitu transisi d-d (transisi berpusat pada metal), transisi berpusat pada ligan, dan perpindahan pada muatan dari metal ke ligan atau sebaliknya.

Pada umumnya warna warna senyawa koordinasi disebabkan oleh adanya transisi d-d yang mempunyai pita serapan di daerah tampak. Pada transisi d-d, elektron tereksitasi dari suatu orbital d ke orbital d yang lain, misalnya dari orbital t_{2g} ke orbital e_g . Karena pemisahan energi d-d yang relatif kecil maka intensitas transisi ini relatif rendah. Berdasarkan teori medan kristal, energi transisi d-d ditentukan oleh jumlah elektron yang dimiliki oleh logam, kekuatan medan, dan simetri ligan. Hubungan antara warna senyawa kompleks dengan panjang gelombang disajikan pada Gambar 2.3 di bawah ini:



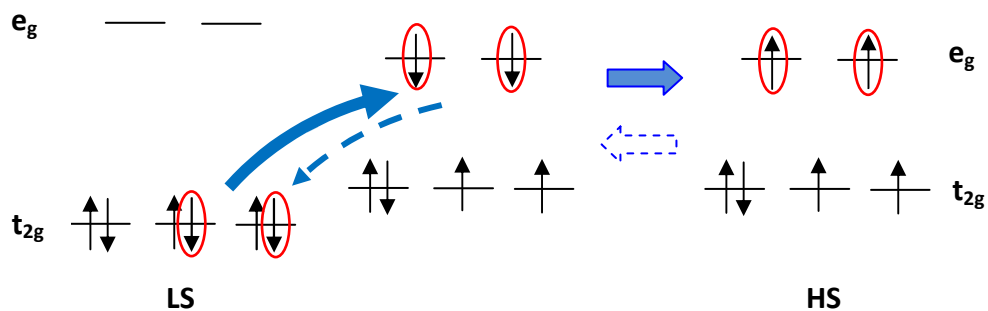
Gambar 2.3 Hubungan antara warna senyawa kompleks dengan panjang gelombang: (a) Warna dan panjang gelombang sinar tampak (<http://9-4fordham.wikispaces.com>); (b) roda warna, warna yang diserap dan komplementnya pada daerah sinar tampak.; (<http://glencoe.mcgraw-hill.com>)

2.5 Fenomena *Spin Crossover* (SCO)

Keadaan dimana Δ_o kurang lebih sama dengan P menghasilkan medan *intermediet* yang memungkinkan terjadinya transisi elektron pada keadaan spin rendah ke spin tinggi ataupun sebaliknya (LS \leftrightarrow HS). Transisi ini terjadi akibat adanya gangguan eksternal yaitu perubahan suhu, tekanan, medan magnet, atau irradiasi oleh cahaya (Gütlich dan Goodwin, 2004).

Mekanisme terjadinya transisi tersebut telah dijelaskan oleh Kahn dkk. (1996) dengan mengambil contoh senyawa kompleks oktahedral besi (II). Dalam medan oktahedral konfigurasi ion besi(II), d^6 , terbelah menjadi $t_{2g}^6 e_g^0$ pada keadaan LS dan $t_{2g}^4 e_g^2$ pada keadaan HS. Transisi LS \leftrightarrow HS menyebabkan dua elektron berbalik arah spin (*spin crossover*) sehingga fenomena transisi elektron ini disebut *spin crossover* (SCO) atau transisi spin (TS).

Jahro (2007) lebih detail menjelaskan mekanisme SCO tersebut, dimana ketika temperatur dinaikkan terjadi eksitasi dua elektron dari orbital t_{2g} ke e_g dengan arah berlawanan dengan arah medan magnet eksternal. Setelah itu terjadi pembalikan arah spin elektron menjadi searah medan magnetik tersebut sehingga dihasilkan keadaan spin tinggi. Pembalikan arah spin ini memerlukan peningkatan energi termal. Penjelasan tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.4 berikut:

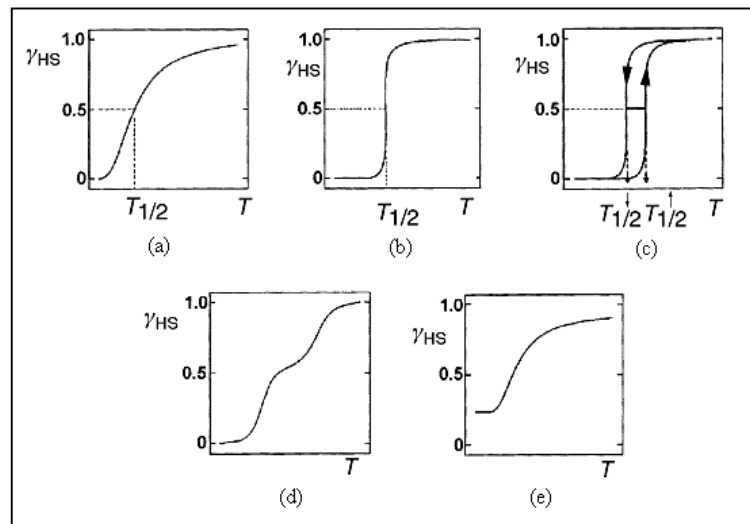


Gambar 2.4 Mekanisme *spin crossover* pada kompleks oktahedral besi(II)

Fenomena SCO pada suatu senyawa dapat dideteksi dari perubahan fisika yang menyertainya, seperti perubahan sifat magnetik, panjang ikatan ion logam-ligan, dan perubahan warna. Pendeteksian SCO yang paling banyak dilakukan adalah pengamatan perubahan sifat magnetik terhadap variasi temperatur. Dari pengamatan kerentanan magnetik molar pada suhu tertentu ($\chi_m T$), fraksi mol keadaan spin tinggi (γ_{HS}) dapat dihitung dengan Persamaan 2.1 (Gütlich dan Goodwin, 2004):

$$\chi_m T = \gamma_{HS} \cdot \chi_{LS} + (1 - \gamma_{HS}) \chi_{LS} \quad 2.1$$

Selanjutnya dibuat kurva dengan memplotkan jumlah fraksi mol HS (γ_{HS}) terhadap temperatur. Kurva ini dikenal sebagai kurva transisi spin seperti yang disajikan pada Gambar 2.5. Berdasarkan tipe transisi yang dihasilkan maka ada lima jenis transisi spin, yaitu secara perlahan (kontinu), serentak (diskontinu), serentak disertai histeresis, bertahap, dan tidak tuntas (Gütlich dan Goodwin, 2004).



Gambar 2.5 Jenis – jenis kurva transisi; (a) perlahan/kontinu; (b) serentak/diskontinu; (c) serentak disertai histeresis; (d) bertahap; (e) tidak tuntas.

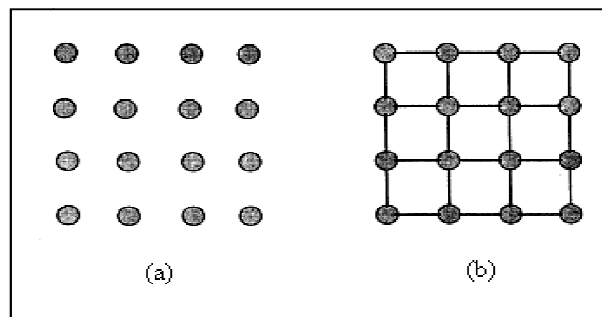
Dari kurva transisi diperoleh suhu transisi senyawa SCO. Suhu transisi ($T_{1/2}$) adalah suhu dimana 50% fraksi mol keadaan LS sama dengan fraksi mol keadaan HS, sehingga perbandingan mol kedua keadaan spin dalam senyawa kompleks adalah 1 : 1. Suhu transisi merupakan sifat natural atau khas dari setiap senyawa SCO.

Jenis transisi elektron yang baik untuk aplikasi adalah yang serentak disertai histeresis, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.5(c). Transisi spin yang serentak menimbulkan dua keadaan yang stabil (bistabilitas), yaitu keadaan LS dan HS, dimana masing-masing keadaan spin ini dapat berfungsi sebagai posisi “ON” dan “OFF” pada rentang temperatur tertentu. Pada temperatur di bawah temperatur transisi maka posisi “ON” adalah keadaan LS sedangkan keadaan HS

sebagai posisi “OFF”. Posisi tersebut akan berbalik jika temperatur berada di atas temperatur transisi (Létard dkk.,2004).

Keadaan bistabilitas merupakan syarat utama suatu material dapat diaplikasikan pada sistem proses informasi. Sedangkan histeresis merupakan keadaan dimana jalur transisi dari LS ke HS berbeda dengan jalur arah sebaliknya. Ini menyebabkan temperatur transisi dari LS ke HS ($T_{1/2}^{\uparrow}$) lebih tinggi dari pada temperatur transisi dari HS ke LS ($T_{1/2}^{\downarrow}$). Perbedaan suhu transisi tersebut ($\Delta T_{1/2}$; lebar histeresis) dapat dimanfaatkan sebagai penyimpan memori. Semakin lebar $\Delta T_{1/2}$ maka semakin besar potensi untuk aplikasi.

Untuk aplikasi, senyawa kompleks yang polimerik lebih menguntungkan karena ada efek kooperatif antar ion logam. Ini terjadi jika ligan yang digunakan merupakan ligan jembatan (Kahn dkk, 1996). Efek kooperatif antar ion logam tersebut dapat diilustrasikan pada Gambar 2.6 berikut:



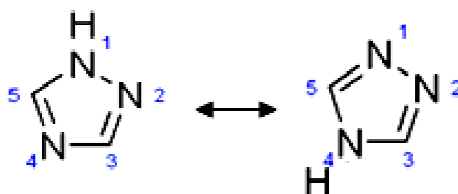
Gambar 2.6 Efek kooperatif antar ion logam; (a). senyawa satu inti (*mononuclear*), interaksi lemah dan tidak mengakibatkan histeresis; (b). senyawa kompleks polimerik, interaksi kuat dan disertai histeresis yang lebar

2.6 Fenomena *Spin Crossover* pada Kompleks Besi(II) dengan Ligan 1,2,4-Triazol

Sugiyarto dan Goodwin (1994) telah melaporkan bahwa kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol adalah senyawa kompleks yang dapat mengalami SCO akibat pengaruh temperatur. Fenomena SCO pada senyawa ini disertai efek termokromik yang jelas, yaitu dari pink-ungu ke putih-krem atau sebaliknya. Hal ini disebabkan

1,2,4-triazol adalah salah satu jenis ligan yang dapat membawa ion logam pada medan intermediet, dimana SCO dapat terjadi (van Koningsbruggen, 2004).

Ligan 1,2,4-triazol (Htrz) merupakan ligan jembatan (bidentat) pada nitrogen posisi 1 dan 2 (N1,N2) atau pada posisi 2 dan 4 (N2,N4). Struktur ligan Htrz dapat dilihat pada Gambar 2.7 berikut:

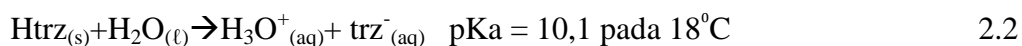


Gambar 2.7 Struktur ligan 1,2,4-1*H*(4*H*)-triazol

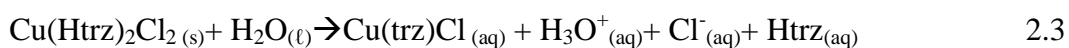
Beberapa penentuan struktur yang telah dilakukan terhadap kompleks besi(II) dengan ligan Htrz menggunakan X-ray menunjukkan bahwa ikatan koordinasi terjadi di N1,N2 ligan yang menjembatani antar ion logam. Sedangkan kompleks dengan ikatan koordinasi di N2,N4 belum ditemukan memiliki fenomena SCO (van Koningsbruggen, 2004).

Ligan jembatan Htrz menyebabkan kompleks besi(II) yang terbentuk merupakan rantai oligomer atau polimer. Struktur kompleks polimerik dengan ligan jembatan memiliki efek kooperatif yang kuat sehingga transisi spin yang dihasilkan adalah serentak disertai histeresis yang lebar. Hal ini terbukti dengan penelitian yang dilakukan oleh Kahn dkk.(1992), Sugiyarto dan Goodwin (1994), dan Kröber dkk. (1994) dimana kompleks besi(II) dengan ligan Htrz bertransisi pada sekitar temperatur kamar dengan tipe transisi serentak disertai histeresis dengan lebar 20 sampai 50 K. Dengan karakteristik transisi spin seperti ini maka kompleks besi(II) dengan ligan Htrz dan turunannya sangat berpotensi untuk aplikasi (Letard dkk, 2004).

Ligan Htrz merupakan asam lemah dimana dalam air mengalami ionisasi seperti yang tertera pada Persamaan 2.2 berikut (Haasnoot, 1996):



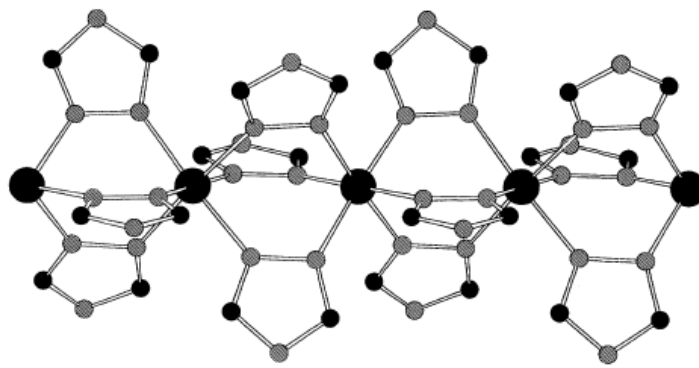
Sifat Htrz tersebut dapat diilustrasikan oleh hidrolisis sederhana senyawa kompleks tembaga(II) triazol klorida dalam air hangat pada Persamaan reaksi 2.3 berikut:



Reaksi ini menunjukkan kestabilan ion trz^- (triazolat) pada senyawa kompleks (Haasnoot, 1996). Sifat Htrz ini menjelaskan sintesis yang dilakukan oleh Kröber dkk. (1994) menghasilkan senyawa kompleks dengan dua rumus kimia yang berbeda yaitu $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ (**1**) dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**). Keduanya dihasilkan dari metoda preparasi yang berbeda.

Kompleks dengan rumus kimia **1** diperoleh dari dua metoda preparasi (a dan b). Pada metoda a etanol digunakan sebagai pelarut ligan dan air digunakan sebagai pelarut ion logam sedangkan metoda b menggunakan pelarut metanol untuk ligan dan ion logam. Kompleks dengan rumus kimia **2** dihasilkan dari pencampuran ligan dan ion logam dalam metanol dengan konsentrasi yang relatif encer kemudian dijenuhkan dengan rotari vapor.

Dari pengamatan EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) dan *X-Ray Powder Diffraction* yang dilakukan oleh Micholawicz dkk.(1995) menunjukkan bahwa struktur senyawa kompleks **1** dan **2** mirip pada keadaan LS maupun HS. Keduanya berbentuk rantai linear dimana dua ion besi(II) dijembatani tiga kali oleh ligan Htrz atau trz^- melalui atom N1 dan N2. Struktur yang diusulkan terlihat pada Gambar 2.8 berikut (Micholawicz dkk., 1995):



Gambar 2.8 Struktur polimer kompleks besi(II) dengan ligan Htrz berdasarkan pengamatan EXAFS

Struktur tersebut di atas telah dikonfirmasi pula oleh Kahn dan Codjovi (1996), Verelest dkk.(1998), dan Garcia dkk.(2004), dimana molekul air dan anion berinteraksi melalui ikatan hidrogen di N4 membentuk interaksi antar rantai polimer linear. Struktur polimerik kompleks ini juga menjelaskan sampai saat ini sulit untuk mendapatkan kristal tunggal kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol.

2.7 Aplikasi Kompleks Besi(II) dengan Ligan 1,2,4-Triazol pada Display/Model Pembelajaran Kimia

Aplikasi senyawa SCO merupakan pemanfaatan dari transisi yang serentak disertai histeresis seperti yang telah diuraikan sebelumnya. Aplikasi untuk keadaan tersebut adalah sebagai bahan penyimpan memori dan data atau sensor temperatur. Untuk aplikasi ini, keadaan bistabilitas senyawa harus disertai dengan fungsi respons. Pada fenomena SCO, fungsi respons yang dapat teramati dengan mudah adalah perubahan sifat magnetik dan warna (termokromik) (Gütlich dkk., 2000).

Perubahan sifat magnetik dan efek termokromik yang menyertai peristiwa SCO dapat dimanfaatkan untuk pengenalan senyawa SCO pada pembelajaran kimia tingkat menengah maupun tingkat tinggi (universitas). Namun untuk mendeteksi fenomena SCO pada senyawa kompleks secara teliti diperlukan alat yang canggih dan mahal, seperti *Fe Mössbauer spectroscopy*, *SQUID magnetometry*, dan

Differential Scanning Calorimetry. Sehingga keperluan terhadap alat deteksi sederhana dan pengenalan fenomena SCO dalam proses pembelajaran sangat dibutuhkan.

Hutchinson dkk. (1980) telah mendesain alat sederhana untuk pengenalan senyawa SCO dalam proses pembelajaran kimia melalui perubahan sifat magnetik terhadap temperatur. Alat tersebut merupakan modifikasi alat pengukur magnetik sederhana dari Eaton dan Eaton (1979) dengan menambahkan sistem pengatur suhu. Lötzer (2008) juga telah memodifikasi alat *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB) yang dapat digunakan untuk pengukuran kerentanan magnetik dengan variasi temperatur. Alat ini juga dapat digunakan untuk praktikum pengenalan dan deteksi senyawa SCO.

Selain keperluan terhadap peralatan sederhana seperti yang tersebut di atas, senyawa kompleks yang dapat mewakili fenomena SCO untuk pembelajaran juga diperlukan. Senyawa kompleks untuk keperluan ini sebaiknya yang sederhana dan mudah untuk disintesis dan digunakan untuk aplikasi. Kahn dkk. (1992, 1998) mengemukakan syarat senyawa SCO yang dapat diaplikasikan sebagai penyimpan data maupun bahan sensor yaitu: (i) transisi bersifat serentak, baik pada proses pemanasan maupun pendinginan; (ii) kurva transisi yang dihasilkan disertai efek histeresis dengan $\Delta T^{1/2}$ minimal sekitar 50 K dan berada pada rentang temperatur kamar; (iii) transisi $LS \leftrightarrow HS$ disertai efek perubahan yang mudah terdeteksi, contohnya perubahan warna (efek termokromik); (iv) transisi harus sempurna pada temperatur rendah ($\gamma_{HS} \approx 0$) maupun temperatur tinggi ($\gamma_{LS} \approx 0$); dan (v) sistem harus stabil secara kimiawi dan tidak berubah dengan beberapa kali siklus termal. Untuk aplikasi pada barang atau wadah display maka senyawa SCO dicampur dengan bahan dasar lain. Bahan campuran tersebut harus bersifat netral secara kimiawi terhadap senyawa SCO, dapat menempelkan senyawa SCO pada permukaan wadah, dan melindungi senyawa SCO dari lingkungan luar, seperti pencucian atau tergores (Kahn dan Martinez, 1998).

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa senyawa yang baik untuk pengembangan aplikasi adalah kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol dan turunannya (Letard dkk, 2004). Kahn dkk. (1992) telah menggunakan kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ untuk aplikasi *thermal writing*. Hasil yang diperoleh cukup memuaskan walaupun temperatur transisi berada di atas temperatur ruang, yaitu sekitar 360 K. Nakamoto dkk. (2005) juga telah berhasil mensintesis kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol menggunakan anion dari resin penukar ion (Nafion). Kompleks tersebut, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{Nafion})$, berbentuk film transparan yang dapat digunakan untuk demonstrasi fenomena SCO dari efek LIESST (*Light Induced Excited Spin State Trapping*).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Eksperimen yang dilakukan dalam penelitian ini terdiri atas sintesis, analisis, dan pengujian fenomena SCO sebelum dan sesudah aplikasi senyawa kompleks dari bahan hasil sintesis.

3.1 Sintesis

3.1.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1.1 Peralatan

Peralatan yang digunakan untuk keperluan mensintesis senyawa kompleks meliputi seperangkat alat-alat gelas, pengaduk magnetik, *syringe*, *schlenk* yang dilengkapi sistem vakum, desikator dan neraca analitis.

Pada tahap analisis digunakan beberapa alat pengukuran. Untuk keperluan analisis kandungan besi digunakan spektrum Energi Dispersive Sinar-X (EDX) Acquisition. Untuk keperluan analisis kandungan C, H, dan N digunakan CHNS-932 Elemental Analyzer LECO Instruments. Untuk pengukuran suseptibilitas magnetik pada temperatur ruang digunakan neraca kerentanan magnetik (*Magnetic Susceptibility Balance*) Sherwood Scientific Ltd, dan untuk penentuan jenis kristal digunakan Analisa Difraktometer Sinar-X (XRD) Philips Analytical sedangkan untuk mengidentifikasi anion dalam senyawa kompleks dilakukan secara konvensional menggunakan tabung reaksi biasa dan pipet tetes.

Untuk keperluan aplikasi senyawa kompleks hasil sintesis digunakan mortar, gelas keramik (mug), gelas kaca, kuas lukis, *hot plate*, dan termometer.

3.1.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis senyawa kompleks terdiri dari besi(II) sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (E.Merck; EM.103965), barium klorida

dihidrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (E.Merck; EM.1719), kalium perklorat (KClO_4) (E.Merck; EM.1719), natrium tetrafluoroborat (NaBF_4) (Aldrich; 20,805-1), 1,2,4-triazol ($\text{Htrz} = \text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3$) (Aldrich; T4,610-8), etanol 98% p.a (E.Merck), aqua dm, dan gas nitrogen. Analisis senyawa kompleks menggunakan bahan-bahan: garam Mohr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dan aquades.

Bahan-bahan untuk aplikasi yaitu cat mobil *nitrocellulose* tak berwarna/clear (Nippopaint) dan tinner (Laba-laba). Sedangkan untuk pengujian gejala SCO digunakan minyak kelapa (Barco) sebagai media konduktor panas.

3.1.2 Prosedur Sintesis

Pengerjaan sintesis senyawa kompleks besi(II) dilakukan dalam lingkungan atmosfer nitrogen sebab besi(II) dalam larutan air dan etanol sangat mudah teroksidasi menjadi besi(III). Sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$ (X^- adalah ClO_4^- dan BF_4^-) melalui dua tahap. Tahap pertama adalah sintesis senyawa kompleks antara (intermediate), $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{Cl})_2$. Tahap kedua yaitu penggantian anion Cl^- dari kompleks tahap pertama dengan anion ClO_4^- dan BF_4^- untuk memperoleh senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$.

3.1.2.1 Sintesis Senyawa Kompleks Antara (Intermediate), $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{Cl})_2$

Prosedur sintesis senyawa kompleks antara (intermediate), $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{Cl})_2$ sebagai berikut:

Sebanyak 0,28 g (1 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dengan 1 mL aqua dm di dalam tabung sentrifuge. Kemudian ke dalamnya ditambahkan 0,21 g (1 mmol) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang telah dilarutkan dalam 1 mL aqua dm. Endapan putih BaSO_4 segera terbentuk. Suspensi ini disentrifuge selama 30 menit. Filtrat (larutan jernih yang mengandung FeCl_2) dipisahkan dari endapan menggunakan *syringe* dan dimasukkan ke dalam labu erlemeyer 25 mL yang berisi larutan 0,41 g (6 mmol) 1,2,4-triazol dalam 0,5 mL air. Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer*, pencampuran ini menghasilkan endapan berwarna krem kekuningan dan segera digunakan untuk sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$.

Sintesis dilakukan dengan variasi perbandingan mol besi(II) : Htrz seperti yang terdapat pada Tabel 3.1 berikut:

Tabel 3.1 Berbagai perbandingan mol ion besi(II) terhadap Htrz pada sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$

Massa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa 1,2,4-triazol (g)	Perbandingan mol besi II : Htrz
0,28	0,21	1 : 3
0,28	0,28	1 : 4
0,28	0,35	1 : 5
0,28	0,41	1 : 6
0,28	0,48	1 : 7
0,28	0,56	1 : 8

3.1.2.2 Sintesis Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$

Prosedur pengerjaan pembuatan senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{trzH})_3](\text{ClO}_4)_2$ sebagai berikut:

Campuran segar (*fresh*) yang diperoleh dari tahap pertama segera ditambahkan 0,28 gram (2 mmol) KClO_4 jenuh yang telah dilarutkan dalam 8 mL aqua dm. Campuran diaduk dengan *magnetic stirrer*, warna endapan berubah menjadi endapan pink. Endapan ini disaring dengan kaca masir dan dicuci dengan aqua dm. Kemudian endapan dikeringkan selama sekitar 14 hari di dalam desikator vakum yang berisi *silica gel*.

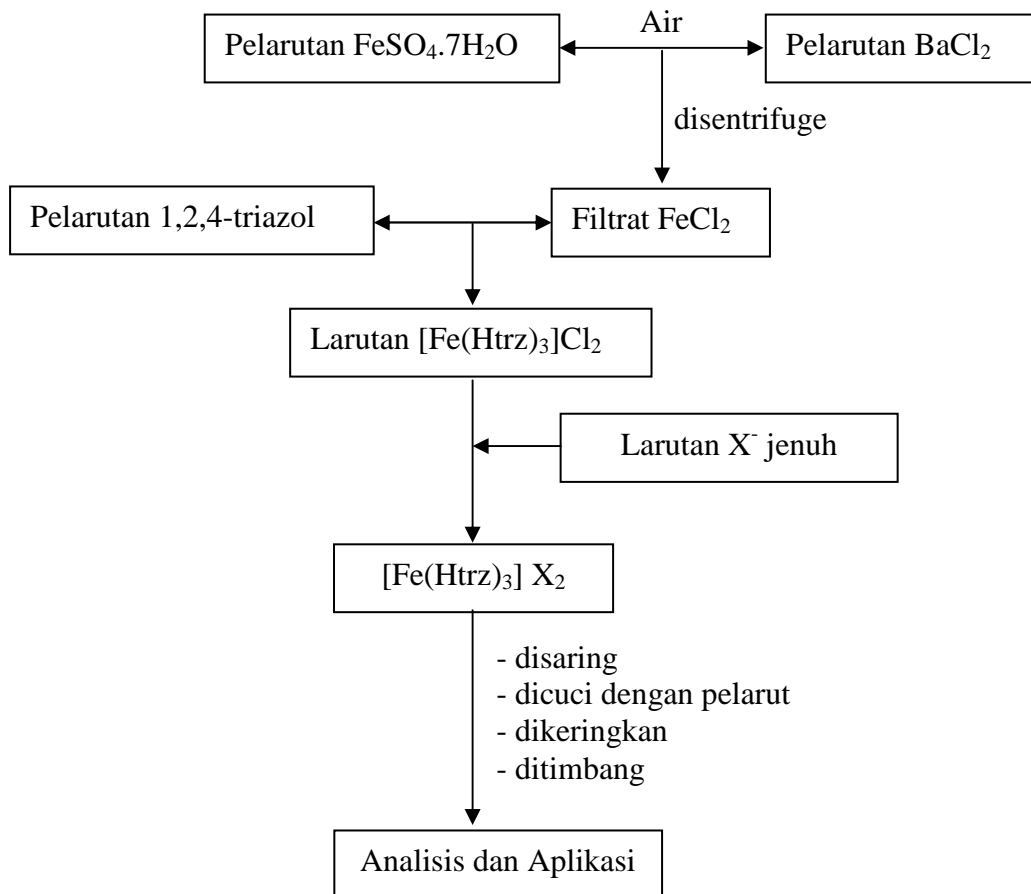
3.1.2.3 Sintesis Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

Dengan prosedur pengerjaan yang sama dilakukan pula sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dengan menambahkan 0,17 gram (2 mmol) NaBF_4 jenuh yang telah dilarutkan dalam 3 mL aqua dm ke dalam larutan *fresh* kompleks antara $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{Cl})_2$.

Sintesis juga dilakukan dengan mengganti pelarut untuk NaBF_4 dengan 3 mL etanol 98%.

3.1.3 Diagram Alir Penelitian

Tahapan eksperimen yang dilakukan pada penelitian ini ditampilkan dalam diagram alir pada Gambar 3.1 berikut:



Gambar 3.1 Diagram alir sintesis senyawa $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{X}_2$

Keterangan:

- X^- adalah ClO_4^- atau BF_4^-
- Pengerjaan sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{X}_2$ dilakukan dalam lingkungan gas nitrogen.

3.2 Analisis

Analisis senyawa kompleks hasil sintesis dilakukan untuk kompleks dengan pelarut air.

3.2.1 Penentuan Rumus Kimia Senyawa Kompleks

Penentuan rumus kimia didasarkan pada hasil analisis kadar besi(II) dan kandungan C, H, dan N senyawa kompleks. Kadar besi(II) ditentukan dengan EDX sedangkan kadar C, H, dan N menggunakan CHN Analyzer. Metoda yang digunakan adalah pendekatan kadar besi(II), C, H, dan N yang diperoleh secara praktik terhadap kadar teoritik. Penentuan kadar secara teoritik diperoleh dari perhitungan stoikiometri rumus kimia yang diharapkan.

3.2.2 Penentuan Kerentanan Magnetik (Momen Magnet) dengan Neraca Suseptibilitas Magnetik

Pengukuran kerentanan magnetik menggunakan alat *Magnetik Susceptibility Balance* (MSB). Tombol *on* pada alat MSB ditekan dan alat dibiarkan dalam keadaan *on* selama 10 menit. Sementara itu tabung kosong yang telah bersih dan kering ditimbang dengan teliti menggunakan neraca analitis dan massanya dinyatakan sebagai M_0 . Setelah itu dilakukan pengukuran kerentanan magnet tabung kosong, nilai yang ditunjukkan dinyatakan sebagai R_0 .

Selanjutnya sejumlah sampel yang telah dihaluskan dimasukkan ke dalam tabung sedemikian rupa hingga termampatkan dengan baik, tinggi sampel dicatat sebagai L . Kemudian tabung yang telah berisi sampel diukur kerentanan magnetnya dan nilainya dinyatakan sebagai R . Setelah pengukuran, tabung berisi sampel tersebut ditimbang dengan teliti menggunakan neraca analitis dan dicatat sebagai M .

Untuk penentuan C_{bal} digunakan $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (garam Mohr) sebagai senyawa standar. Pengukuran senyawa standar juga menggunakan MSB. Data pengukuran kerentanan magnetik yang diperoleh disajikan pada Tabel 3.2. Data tersebut diolah dengan melakukan perhitungan momen magnetik senyawa

kompleks hasil sintesis pada temperatur ruang. Perhitungan lengkap momen magnetik ditampilkan pada Lampiran 6.

Tabel 3. 2 Data pengukuran kerentanan magnetik senyawa standar, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan senyawa kompleks hasil sintesis

Sampel	Massa Tabung (M_0 , g)	R_0	Tinggi Sampel (L, cm)	R	Massa Tabung + Sampel (M, g)
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ (pelarut air) 1 : 6	0,8261	-29	1,75	56	0,9593
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ (pelarut air) 1 : 6	0,8388	-31	1,6	34	0,8795
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (garam Mohr)	Cst 1132	R_0 -32	Cst' 1136	R_0 -31	

3.2.3 Analisa Difraktometer Sinar-X (XRD)

Analisa difraktometer sinar-X sampel serbuk senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{X}_2$ dilakukan untuk mengetahui jenis kristal senyawa tersebut. Difraktogram yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan difraktogram yang diperoleh Sugiyarto dan Goodwin (1994) .

3.3 Pengujian Fenomena SCO

3.3.1 Pengujian Fenomena SCO Senyawa Kompleks Sebelum Aplikasi

Serbuk senyawa kompleks hasil sintesis yang telah dikeringkan dalam desikator selama 10 hari digerus dengan mortar hingga halus. Setelah itu serbuk halus dimasukkan ke dalam cawan penguap. Cawan penguap diletakkan di atas *hot plate* dan dipanaskan hingga suhu 220°C .

Selanjutnya pengamatan dilakukan terhadap perubahan warna yang terjadi. Pengamatan juga dilakukan terhadap warna serbuk pada saat pendinginan hingga kembali mencapai suhu kamar.

3.3.2 Pengujian Fenomena SCO pada Aplikasi Senyawa Kompleks

3.3.2.1 *Grafting* Senyawa Kompleks pada Permukaan Keramik

Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ hasil sintesis diaplikasikan ke permukaan keramik. Senyawa $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ dihaluskan terlebih dahulu dengan mortar, selanjutnya dicampurkan dengan cat mobil tak berwarna (*clear*) yang sudah diencerkan dengan tinner dengan perbandingan 1 : 1. Campuran diaduk hingga homogen dan digunakan untuk melukis desain huruf UI di permukaan keramik. Selanjutnya keramik tersebut dibiarkan di udara terbuka dan dijemur di panas matahari selama 7 hari hingga cat mengering. Keramik ini kemudian disebut sebagai keramik model SCO (Gambar 3.2). Perlakuan yang sama dilakukan untuk aplikasi kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ pelarut air pada permukaan keramik.



(a)



(b)

Gambar 3.2 Aplikasi senyawa kompleks pada permukaan keramik: (a) Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$; (b) Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

3.3.2.2 Pengujian Fenomena SCO Senyawa Kompleks pada Keramik *Display/model* SCO

Pada penelitian ini dilakukan uji sederhana terhadap fenomena SCO senyawa kompleks yang telah diaplikasikan pada permukaan keramik dengan cara pengamatan secara visual. Pengamatan dilakukan terhadap perubahan warna

tulisan UI (Gambar 3.2.a) dan perubahan warna latar tulisan SMA 3 (Gambar 3.2.b) terhadap perubahan temperatur naik dan turun. Data-data yang diperoleh dibuat kurva transisi, yaitu persen perubahan warna terhadap temperatur untuk melihat jenis transisi spin.

Pengujian fenomena SCO terhadap senyawa kompleks pada keramik model SCO dilakukan sebagai berikut: keramik model SCO yang telah berisi minyak kelapa dipanaskan di atas *hot plate*. Temperatur *hot plate* diatur pada 270°C. Temperatur dicatat pada saat 25% logo berubah warna dari pink jadi putih-krem, demikian seterusnya hingga seluruh bagian tulisan atau latarnya (100%) telah berubah menjadi putih-krem.

Pengamatan tahap kedua yaitu perubahan warna logo terhadap temperatur turun. *Hot plate* di *off* kan dan keramik model SCO yang telah panas tersebut dibiarkan hingga mencapai suhu kamar secara perlahan. Pengamatan perubahan warna dilakukan dengan cara yang sama dengan kenaikan temperatur. Pengaturan alat pengujian SCO senyawa kompleks pada keramik model SCO ditampilkan pada Gambar 3.3 berikut:



Gambar 3.3 Pengaturan alat pengujian fenomena SCO senyawa kompleks pada keramik model SCO

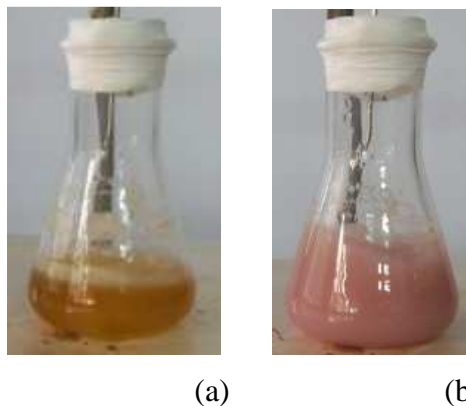
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{X}_2$

Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{X}_2$ disintesis dari senyawa FeCl_2 sebagai sumber atom pusat dan ligan 1,2,4-triazol ($\text{Htrz} = \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3$) dengan anion X^- . Pada kompleks ini X^- adalah tetrafluoroborat dan perklorat. Senyawa kompleks yang terbentuk dari anion tetrafluoroborat adalah $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ yang berwarna ungu muda dan senyawa kompleks yang terbentuk dari anion perklorat adalah $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ yang berwarna pink

4.1.1 Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$

Pada penelitian ini FeCl_2 diperoleh dengan teknik sederhana yaitu reaksi larutan FeSO_4 dengan larutan BaCl_2 . Hasil reaksi tersebut menghasilkan endapan putih BaSO_4 dan FeCl_2 yang larut. Endapan BaSO_4 diendapkan dengan bantuan sentrifuge dan filtrat jernih yang mengandung FeCl_2 dipisahkan menggunakan *syringe*. Filtrat yang diperoleh segera direaksikan dengan larutan 1,2,4-triazol yang menghasilkan endapan berwarna krem kekuningan seperti yang terlihat pada Gambar 4.1. Endapan ini merupakan senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$ yang dengan penambahan larutan KClO_4 jenuh mengubah warna endapan menjadi pink. Tampilan senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ disajikan pada Gambar 4.2.

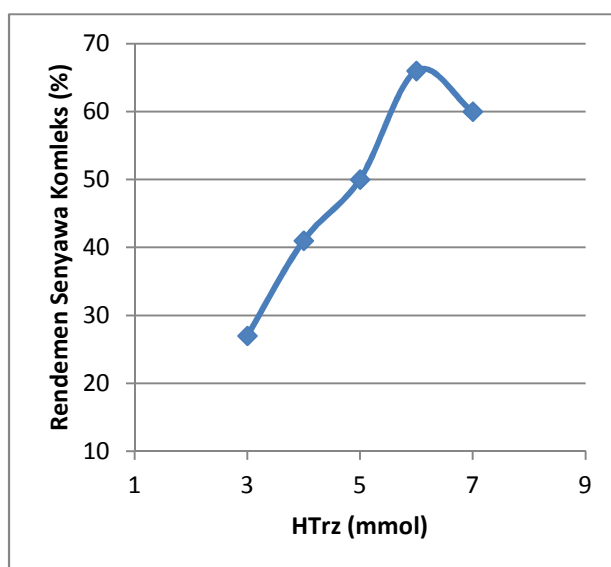


Gambar 4.1 Endapan pada proses sintesis $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$: (a). Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$; (b). Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$



Gambar 4.2 Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$

Untuk mendapatkan produk yang optimum pada penelitian ini dilakukan variasi konsentrasi ligan Htrz. Konsentrasi ligan yang digunakan mulai dari 3 mmol sampai 7 mmol. Perhitungan rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ disajikan pada Lampiran 1 sedangkan profil rendemen yang diperoleh dari variasi konsentrasi ligan Htrz disajikan pada Gambar 4.3 berikut:



Gambar 4. 3 Grafik rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ terhadap variasi konsentrasi ligan 1,2,4-triazol.

Grafik di atas menunjukkan bahwa rendemen yang maksimal diperoleh pada sintesis senyawa kompleks dengan perbandingan mol Fe(II) : HTrz = 1 : 6. Ini sesuai dengan yang dilaporkan peneliti terdahulu (Sugiyarto dan Goodwin, 1994) dimana setiap kali pengerjaan perbandingan ion logam dan ligan adalah 1 : 6.

4.1.2 Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

Pada sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$, sumber atom pusat FeCl_2 juga diperoleh dengan teknik yang sama seperti pada sintesis senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$. Filtrat FeCl_2 yang diperoleh segera direaksikan dengan larutan 1,2,4-triazol. Selanjutnya penambahan larutan jenuh NaBF_4 dan dengan pengadukan (stirrer) yang kuat diperoleh endapan yang berwarna pink-ungu seperti yang terlihat pada Gambar 4. 4 berikut:

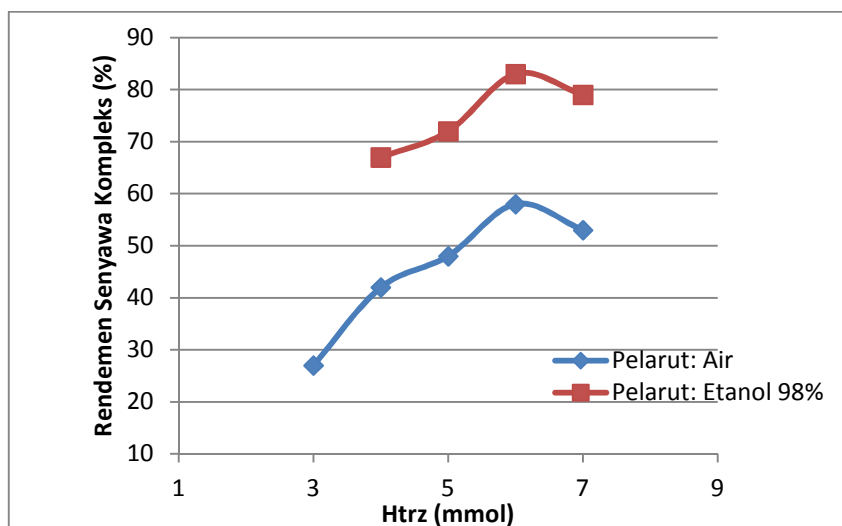


Gambar 4.4 Endapan senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

Sintesis dilakukan dengan variasi konsentrasi ligan Htrz dan jenis pelarut. Konsentrasi ligan yang digunakan mulai dari 3 mmol sampai 7 mmol. Sedangkan pelarut yang digunakan adalah air dan etanol.

Hasil yang diperoleh ketika digunakan pelarut air menunjukkan produk yang optimum terbentuk pada perbandingan mol besi(II) terhadap Htrz = 1 : 6. Sedangkan pada perbandingan lainnya diperoleh rendemen yang lebih rendah. Pola yang hampir sama diperoleh jika digunakan pelarut etanol. Profil

pembentukan kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dengan pelarut air dan etanol ditampilkan pada Gambar 4.5 berikut:

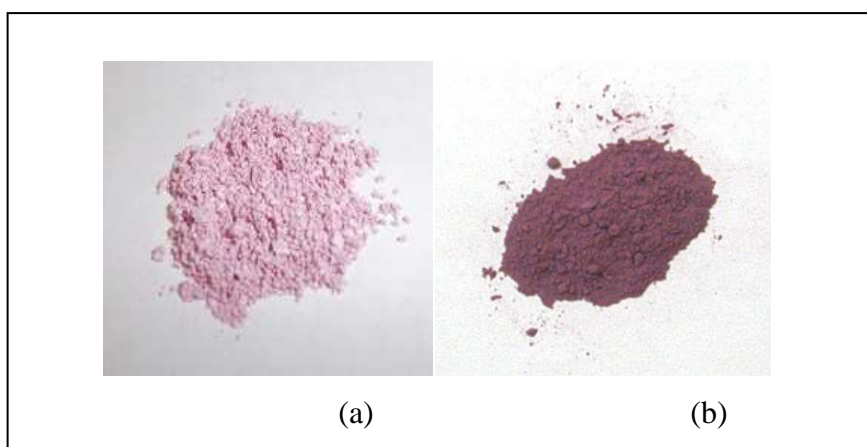


Gambar 4.5 Grafik rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ terhadap variasi konsentrasi ligan 1,2,4-triazol dengan pelarut air dan etanol.

Grafik di atas menunjukkan bahwa dengan pelarut air terjadi perbedaan yang cukup besar pada setiap perbandingan mol besi(II) : Htrz, namun tidak demikian dengan pelarut etanol. Hal ini disebabkan air, H_2O , selain sebagai pelarut juga merupakan ligan. Besi(II) yang terlarut di dalam air akan membentuk kompleks oktahedral dengan enam molekul air, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dengan penambahan Htrz pada larutan besi(II) akan terjadi persaingan untuk mengganti posisi H_2O sebagai ligan. Maka konsentrasi Htrz yang ditambahkan harus berlebih agar pembentukan kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ lebih optimal. Pada pelarut etanol tidak terjadi hal yang sama, sehingga kompleks dari pelarut etanol dengan perbandingan mol besi(II) : Htrz = 1 : 4 saja sudah memiliki rendemen yang besar, 67%, sedangkan dengan pelarut air pada perbandingan mol yang sama dihasilkan rendemen kompleks yang lebih kecil, yaitu 42%. Data tersebut menunjukkan komposisi optimum sintesis kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ tercapai ketika perbandingan mol besi(II) : Htrz = 1 : 6 dengan pelarut air maupun etanol.

Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ yang dihasilkan dengan perbandingan mol besi(II) : Htrz = 1 : 6 dari pelarut air maupun etanol ditampilkan pada Gambar 4.6.

Untuk perhitungan rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ secara lengkap disajikan pada Lampiran 1.



Gambar 4. 6 Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dari pelarut: (a). air; (b). etanol

4.2 Pengujian penggantian anion

Pada penelitian ini sintesis senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol menghasilkan dua senyawa kompleks yaitu $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$ sebagai senyawa kompleks antara dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{X}_2$ sebagai senyawa kompleks yang diharapkan. Untuk mengetahui penggantian anion Cl^- dengan X^- telah berhasil maka dilakukan pengujian kualitatif secara sederhana dengan menambahkan beberapa tetes larutan perak nitrat (AgNO_3) masing-masing ke dalam sekitar 3 mL $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ dan sekitar 3 mL $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_{2(\text{aq})}$. Larutan senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$ menghasilkan endapan putih dengan AgNO_3 yang menunjukkan adanya anion Cl^- sedangkan larutan kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$ dengan AgNO_3 tidak menghasilkan endapan putih yang menunjukkan anion Cl^- telah tergantikan dengan anion X^- . Hasil pengujian penggantian anion dengan larutan AgNO_3 disajikan pada Gambar 4.7 berikut:



(a)

(b)

Gambar 4.7 Pengujian penggantian anion: (a). $\text{Fe}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2$ dengan AgNO_3 terbentuk endapan putih; (b). $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dengan AgNO_3 tidak terbentuk endapan putih

4.3 Penentuan Rumus Kimia Senyawa Kompleks

Penentuan rumus kimia didasarkan pada hasil analisis kadar besi(II) dan kandungan C, H, dan N senyawa kompleks. Metoda yang digunakan adalah pendekatan kadar besi(II), C, H, dan N yang diperoleh secara praktik terhadap kadar teoritik. Penentuan kadar secara teoritik diperoleh dari perhitungan stoikiometri rumus kimia yang diharapkan.

Analisa kadar dilakukan terhadap senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dengan pelarut air. Kadar besi(II) untuk kedua senyawa kompleks tersebut diperoleh dari hasil pengukuran EDX. Untuk kandungan C, H, dan N senyawa $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ diperoleh dari hasil pengukuran C, H, N analyser. Untuk senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ kandungan N diperoleh dari hasil pengukuran EDX sedangkan kandungan C dan H diperoleh dengan hasil pendekatan kadar Fe dan N praktik terhadap kadar teoritik pada tabel 2.2 di Lampiran 2.

Dibuat beberapa kemungkinan rumus kimia kemudian dihitung kadar besi(II), C, H, dan N masing-masing dan selanjutnya dibandingkan dengan hasil yang diperoleh secara praktik. Tabel kemungkinan rumus kimia ditampilkan pada Lampiran 2. Rumus kimia yang diperkirakan dengan pendekatan kadar besi(II), C, H, dan N teoritik dan praktik ditampilkan pada Tabel 4.1 sedangkan data-data hasil pengukuran dengan EDX dan C, H, N analyser disajikan secara berturut-turut pada Lampiran 3 dan 4.

Tabel 4.1 Perkiraan rumus kimia dengan pendekatan kadar Fe, C, H, dan N

Rumus Kimia	Kadar Teoritik (%)				Kadar Praktik (%)			
	Fe	C	H	N	Fe	C	H	N
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$	15,45	19,94	2,23	34,87	17,17	20,14	2,20	40,03
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	16,01	20,66	2,31	36,47	16,59	20,66	2,31	36,15

Dari hasil pendekatan kadar teoritik dan kadar praktik diperoleh rumus kimia untuk senyawa besi(II)-1,2,4-triazol dengan anion ClO_4^- adalah $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ sedangkan untuk senyawa besi(II)-1,2,4-triazol dengan anion BF_4^- adalah $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Maka rumus kimia yang diperoleh pada penelitian ini sama dengan yang diperoleh Sugiyarto dan Goodwin (1994).

Rumus kimia tersebut membuktikan bahwa ligan Htrz dapat terionisasi dalam air membentuk ion triazolat (trz^-) seperti yang tertera pada persamaan 2.2.

4.4 Pengukuran Sifat Magnetik/Penentuan Momen Magnetik

Secara teoritik senyawa besi(II) pada keadaan spin rendah bersifat diamagnetik dengan momen magnetik sekitar 0 BM. Sedangkan pada keadaan spin tinggi senyawa besi(II) bersifat paramagnetik dengan momen magnetik sekitar 5 BM.

Pada temperatur ruang senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ berwarna pink sedangkan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ berwarna pink-ungu yang menunjukkan kedua senyawa kompleks berada pada keadaan spin rendah. Hasil penentuan momen

magnetik terhadap kedua senyawa kompleks tersebut sama yaitu sekitar 1,6 BM. Hal ini menunjukkan bahwa pada temperatur ruang kedua senyawa kompleks tersebut masih sedikit mengandung fraksi spin tinggi.

Untuk menentukan banyaknya residu fraksi spin tinggi pada kedua senyawa kompleks tersebut maka digunakan Persamaan 2.1. Berdasarkan hubungan kerentanan molar terkoreksi ($\chi_M T$) dengan momen magnetik (μ) pada Persamaan 4.1 berikut:

$$\mu = 2,828 (\chi_M T)^{1/2} \quad 4.1$$

maka persamaan 2.1 dapat dituliskan menjadi Persamaan 4.2 berikut:

$$\mu^2 T = \gamma_{HS} \cdot \mu_{HS}^2 + (1 - \gamma_{HS}) \mu_{LS}^2 \quad 4.2$$

Dimana μ_{HS} adalah limit momen magnetik spin tinggi (5,4 BM) sedangkan μ_{LS} adalah limit momen magnetik spin rendah (0,7 BM).

Perhitungan momen magnetik secara lengkap disajikan pada Lampiran 5 sedangkan harga momen magnetik senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pada temperatur ruang ditampilkan pada Tabel 4.2 berikut:

Tabel 4.2 Harga momen magnetik (μ) senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dari pelarut air pada perbandingan Fe(II) dan ligan Htrz 1:6.

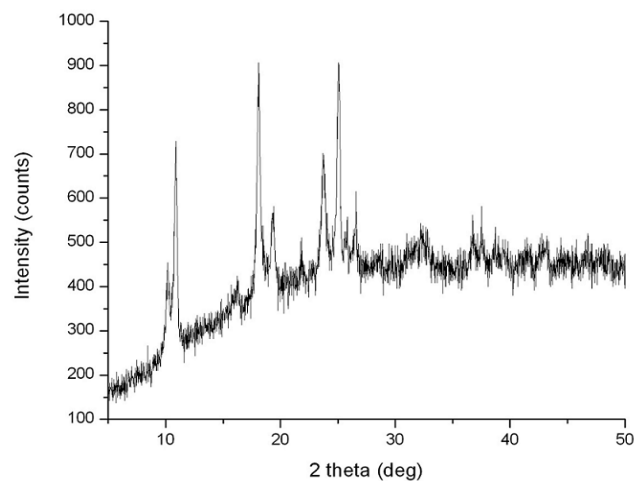
Senyawa Kompleks	Kerentanan molar terkoreksi, $\chi_M T$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$)	Momen magnetik, μ (BM)	Residu fraksi spin tinggi, γ_{HS}
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$	1,08	1,61	0,08
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	1,12	1,64	0,07

4.5 Analisa Difraktometer Sinar-X (XRD)

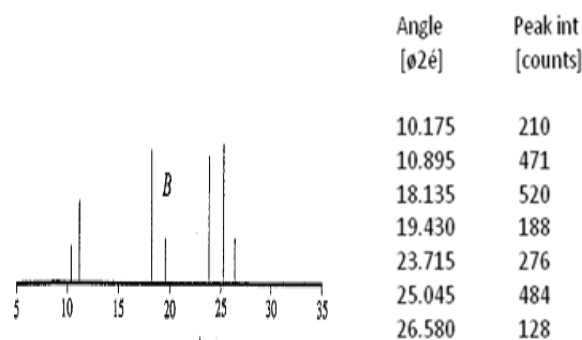
Pengukuran difraksi sinar-x sampel serbuk senyawa kompleks dilakukan untuk mengetahui jenis kristal senyawa tersebut. Analisa dilakukan dengan

membandingkan besarnya harga sudut kristal (2θ) puncak-puncak khas (intensitas) dengan standar yang digunakan.

Difraktogram senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan difraktogram standar dari Sugiyarto dan Goodwin (1994). Pola tiga puncak utama difraktogram kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ ternyata sama dengan tiga puncak utama difraktogram standar. Maka dapat diasumsikan bahwa senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol yang disintesis sudah tepat dan menyerupai dengan senyawa kompleks yang diperoleh Sugiyarto dan Goodwin (1994). Difraktogram kedua senyawa kompleks tersebut dan standar ditampilkan pada Gambar 4.8 dan Gambar 4.9.

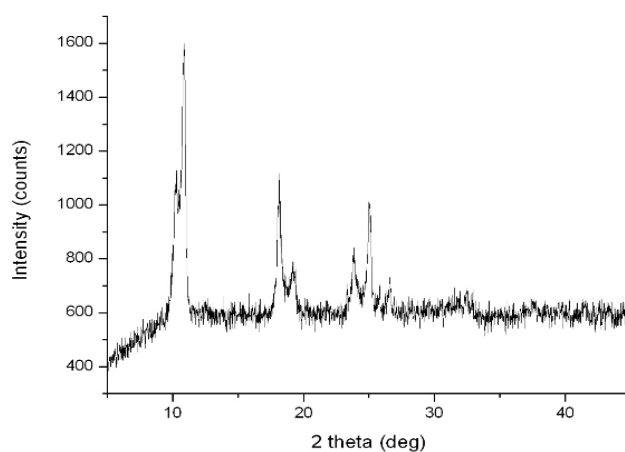


(a)

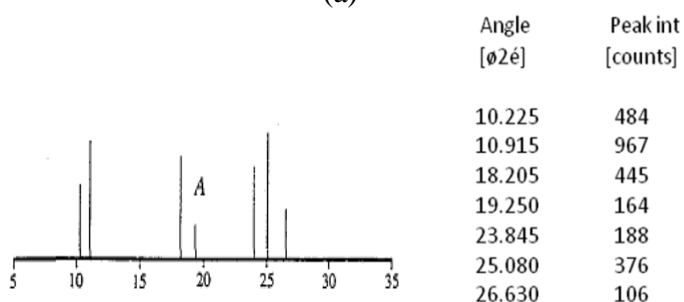


(b)

Gambar 4.8 Difraktogram senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$: (a) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ hasil sintesis; (b) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ standar



(a)



(b)

Gambar 4.9 Difraktogram senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$:
 (a) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ hasil sintesis;
 (b) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ standar

4.6 Efek Termokromik Kompleks Besi(II) dengan Ligan 1,2,4-triazol Akibat Fenomena SCO

Untuk mengetahui adanya efek termokromik akibat fenomena SCO pada senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ maka dilakukan pengamatan perubahan warna serbuk kedua senyawa kompleks terhadap pemanasan. Perubahan warna kedua senyawa kompleks akibat pengaruh temperatur disajikan pada Gambar 4.10 berikut:



Gambar 4.10 Warna serbuk senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$: (a) temperatur ruang; (b) di atas temperatur ruang.

Hasil pengujian menunjukkan perubahan warna akibat pengaruh temperatur pada kedua senyawa kompleks bersifat *reversible*. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ memiliki fenomena SCO yang menimbulkan efek termokromik, yaitu pink-ungu pada keadaan spin rendah (temperatur ruang) menjadi putih-krem pada keadaan spin tinggi (di atas temperatur ruang).

Perbedaan warna senyawa kompleks pada keadaan spin rendah dan spin tinggi disebabkan perbedaan nilai Δ_o . Besarnya nilai Δ_o dapat diperkirakan melalui pengamatan warna senyawa kompleks. Warna yang teramati merupakan warna komplementer dari warna yang diserap oleh molekul senyawa kompleks. Ini berarti bahwa nilai Δ_o adalah panjang gelombang warna komplementer senyawa kompleks tersebut.

Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ pada keadaan spin rendah berwarna pink-ungu maka warna yang diserap adalah hijau. Maka besarnya nilai Δ_o adalah daerah panjang gelombang untuk warna hijau, yaitu 500–560 nm. Sedangkan pada keadaan spin tinggi senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ berwarna putih-krem yang berarti tidak menyerap energi pada daerah sinar tampak.

4.7 Aplikasi dan Pengujian *Spin Crossover* Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks yang digunakan untuk aplikasi pada permukaan keramik dan gelas adalah $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (pelarut air) dengan

temperatur transisi masing-masing di atas temperatur ruang. Kedua senyawa kompleks tersebut ditempelkan pada permukaan keramik dan gelas.

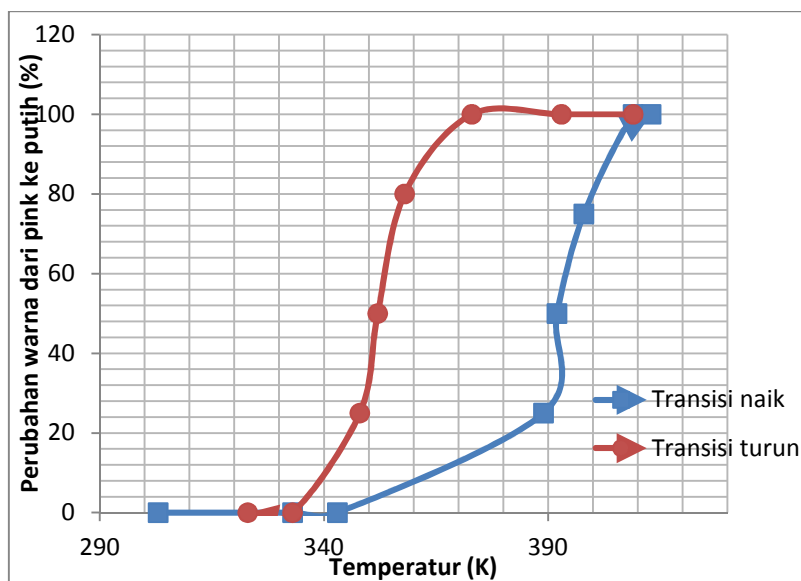
Untuk melekatkan senyawa kompleks pada permukaan keramik dan kaca maka kompleks dicampurkan dengan bahan perekat. Bahan perekat yang digunakan adalah cat mobil jenis *nitrocellulose* yang tidak bereaksi dengan senyawa kompleks hasil sintesis. Sedangkan bahan lain yang tidak dapat digunakan adalah resin *crystal coat* sebab tidak dapat melekatkan senyawa pada wadah keramik, *pylox* sebab efek termokromik tidak terlihat jelas, cat kaca dan *water glass* (natrium silikat) mengoksidasi besi(II) menjadi besi(III) yang ditunjukkan dengan perubahan warna senyawa menjadi coklat.

Metoda yang digunakan untuk melekatkan senyawa kompleks yang telah dicampurkan dengan bahan perekat adalah dengan cara *grafting* atau dilukis. Cara ini lebih mudah dilakukan dan senyawa kompleks yang digunakan lebih sedikit. Sedangkan dengan cara semprot (*spray*) membutuhkan peralatan *spray* serta senyawa kompleks dan bahan perekat yang digunakan lebih banyak.

Setelah campuran senyawa kompleks dan bahan perekat melekat di permukaan keramik, selanjutnya adalah proses pengeringan. Proses pengeringan dilakukan di udara terbuka dan dijemur di bawah sinar matahari selama kurang lebih 7 hari. Bila pengeringan dilakukan menggunakan pemanasan oven 120°C maka hasil lukisan jadi tidak rata, bergelombang, dan terdapat rongga udara.

Pengujian fenomena SCO dilakukan dengan teknik sederhana yaitu melalui pengamatan perubahan warna (efek termokromik) senyawa kompleks yang telah dilekatkan ke permukaan keramik dan kaca. Pengamatan untuk kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dari pink pada temperatur ruang menjadi putih-krem pada temperatur di atas temperatur ruang. Sedangkan pengamatan perubahan warna untuk kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ adalah perubahan warna dari ungu pada temperatur ruang menjadi putih-krem pada temperatur di atas temperatur ruang. Perubahan warna kedua senyawa kompleks tersebut bersifat reversibel.

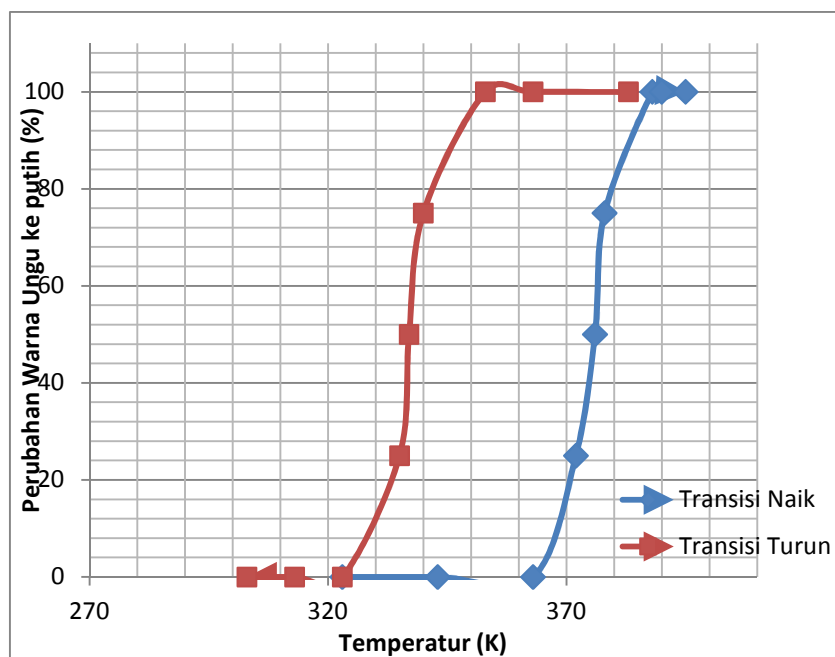
Pengamatan efek termokromik dilakukan secara visual dengan menentukan persentase perubahan warna dari pink menjadi putih-krem terhadap variasi temperatur. Hasil yang diperoleh dibuat kurva untuk menentukan tipe transisi dan temperatur transisi ($T_{1/2}$) senyawa kompleks, yaitu temperatur pada saat 50% perubahan warna terjadi seperti yang terlihat pada Gambar 4.11 berikut:



Gambar 4.11 Kurva transisi kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$

Hasil pengujian terhadap kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ menunjukkan transisi tipe serentak disertai histeresis dengan lebar, $\Delta T_{1/2}$, sebesar 40 K ($T_{1/2}\uparrow = 392$ K dan $T_{1/2}\downarrow = 352$ K), hal ini dapat terlihat pada Gambar 4.11. Sugiyarto dan Goodwin (1994) melaporkan untuk senyawa kompleks dengan rumus molekul $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trz^- = triazolot, yaitu 1,2,4-triazol terdeprotonasi) diperoleh lebar histeresis 17 K. Bila dibandingkan dengan senyawa hasil sintesis terdapat perbedaan yang sangat besar. Hal ini sangat mungkin terjadi dengan metode pengamatan visual.

Hasil pengujian SCO untuk kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ diperoleh tipe transisi serentak disertai histeresis dengan $\Delta T_{1/2} = 38$ K, dimana $T_{1/2}\uparrow = 375$ K dan $T_{1/2}\downarrow = 337$ K. Kurva transisi kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ ditampilkan pada Gambar 4.12 berikut:

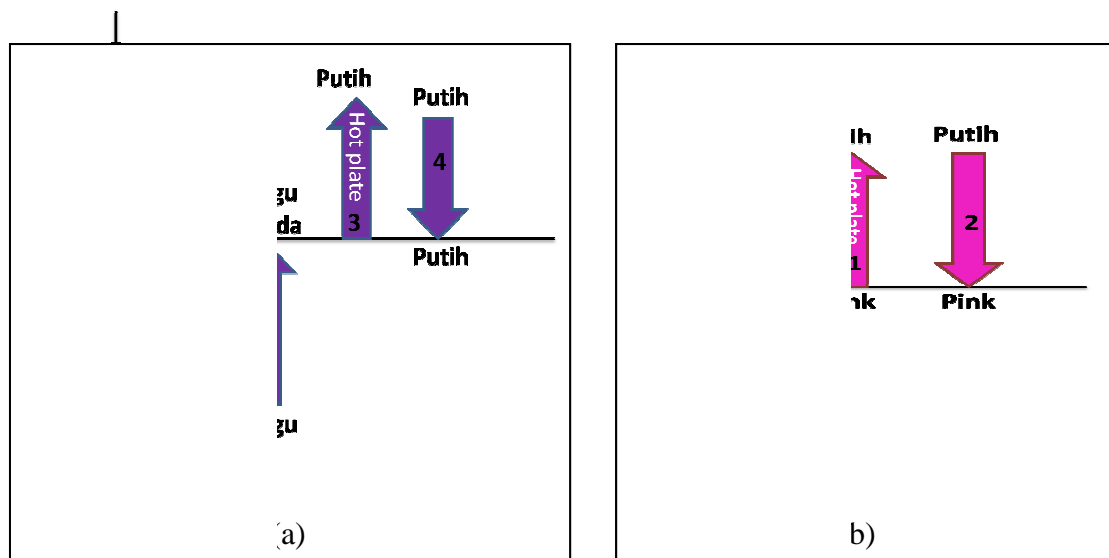


Gambar 4. 12 Kurva transisi kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$

Sugiyarto dan Goodwin (1994) melaporkan untuk senyawa kompleks dengan rumus molekul $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (trz^- = triazolat, yaitu 1,2,4-triazol terdeprotonasi) diperoleh lebar histeresis 32 – 42 K. Sedangkan Kahn dan Codjovi (1996) melaporkan untuk senyawa kompleks dengan rumus kimia $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lebar histeresis adalah 22 K. Perbedaan $\Delta T_{1/2}$ senyawa kompleks hasil sintesis terhadap kedua laporan tersebut dapat terjadi sebab pengamatan yang dilakukan secara visual memiliki kesalahan deteksi yang besar. Gambar efek termokromik dari fenomena SCO kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ pada permukaan keramik ditampilkan pada Lampiran 7.

Hasil pengujian terhadap kedua senyawa kompleks dapat menunjukkan fenomena SCO dengan tipe transisi serentak disertai histeresis dengan lebar yang berbeda dari literatur. Metoda sederhana seperti ini memungkinkan hal tersebut dapat terjadi sehingga alat ini hanya dapat dijadikan sebagai pengujian kualitatif senyawa kompleks SCO. Dengan keberhasilan menentukan tipe transisi kedua senyawa kompleks melalui efek termokromik maka metoda ini dapat dijadikan sebagai alat peraga sederhana pengenalan senyawa kompleks SCO serta aplikasinya sebagai penyimpan memori dan bahan sensor.

Pengujian fenomena SCO pada kedua senyawa kompleks (anion ClO_4^- dan BF_4^-) dilakukan pada kondisi di atas temperatur ruang untuk transisi naik sedangkan untuk transisi turun temperatur diturunkan secara alamiah hingga mencapai temperatur ruang. Maka secara keseluruhan waktu pengambilan data uji efek termokromik SCO adalah sekitar 20 menit. Kondisi tersebut lebih efisien jika dibandingkan dengan pengujian fenomena SCO pada senyawa kompleks besi(II) triazol dengan anion PF_6^- yang dilakukan oleh Labanu (2010). Senyawa kompleks dengan anion PF_6^- memiliki suhu transisi jauh di bawah temperatur ruang sehingga digunakan *freezer* untuk pengamatan perubahan warna transisi turun. Hal ini kurang efisien sebab setiap jeda waktu tertentu mug dikeluarkan dari *freezer* untuk pengambilan data. Sedangkan untuk pengamatan perubahan warna transisi naik, mug dibiarkan pada kondisi ruang sehingga temperatur naik secara alamiah mencapai suhu kamar dan dilanjutkan pemanasan dengan *hot plate* untuk mencapai warna semula dari senyawa kompleks. Maka secara keseluruhan waktu pengambilan data uji efek termokromik SCO untuk senyawa kompleks dengan anion PF_6^- adalah sekitar 45 menit. Perbandingan efisiensi waktu dan teknik pengambilan data uji SCO untuk senyawa kompleks dengan suhu transisi yang berbeda tersebut ditampilkan pada Gambar 4.13 berikut:



Gambar 4.13 Perbandingan efisiensi waktu dan teknik pengambilan data uji fenomena SCO senyawa kompleks pada keramik model SCO: (a). senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{PF}_6$; (b). senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})(\text{trz})]\text{ClO}_4$ dan kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})(\text{trz})]\text{BF}_4$

4.8 Pengaruh Ion Logam Pengotor Terhadap Fenomena SCO

Gangguan terhadap fenomena SCO yang disebabkan oleh ion logam pengotor ditunjukkan oleh perubahan efek termokromik. Penambahan ion logam Na^+ , Pb^{2+} , dan Hg^{2+} ke dalam larutan senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ pada temperatur ruang sebelum dilakukan pengujian fenomena SCO dengan pemanasan tidak menunjukkan perubahan warna. Setelah dilakukan pemanasan warna larutan kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ dengan ion logam pengotor di atas temperatur ruang mengalami perubahan warna. Senyawa kompleks dengan penambahan ion logam Na^+ menjadi warna coklat kemerahan, ion logam Pb^{2+} menjadi warna kuning, dan ion logam Hg^{2+} menjadi warna coklat muda seperti yang terlihat pada Gambar 4.13.(a). Warna pada temperatur di atas temperatur ruang tersebut tetap bertahan atau tidak berubah meskipun larutan campuran kompleks dan ion logam pengotor telah didinginkan, Gambar 4.13.(b). Hal tersebut menunjukkan bahwa fenomena SCO senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)_2$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ terganggu dengan ion logam pengotor Na^+ , Pb^{2+} , dan Hg^{2+} . Faktor ini dapat digunakan untuk aplikasi senyawa kompleks SCO dalam mendeteksi pencemaran lingkungan. Oleh sebab itu perlu dilakukan analisa lebih lanjut tentang pengaruh ion-ion logam terhadap fenomena SCO.



(a)



(b)

Gambar 4.13. Pengaruh ion logam pengotor terhadap fenomena SCO: (a) temperatur di atas temperatur ruang; (b) temperatur ruang setelah pemanasan

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Senyawa kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-triazol dan anion ClO_4^- telah berhasil disintesis ulang dengan pelarut air serta anion BF_4^- dengan variasi pelarut air dan etanol. Pada temperatur ruang kompleks yang dihasilkan dengan anion ClO_4^- berwarna pink yang menunjukkan keadaan spin rendah sedangkan dengan anion BF_4^- berwarna pink-ungu juga menunjukkan keadaan spin rendah. Berdasarkan kadar besi(II) yang diperoleh dari EDX dan analisa kadar C, H, dan N, rumus kimia senyawa kompleks yang dihasilkan dari pelarut air maupun etanol adalah $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Kedua senyawa kompleks dengan anion berbeda tersebut berhasil diaplikasikan ke permukaan keramik dan gelas sebagai alat uji sederhana (*Display/model*) efek termokromik berdasarkan fenomena *spin crossover* (SCO). Uji SCO pada aplikasi terhadap kedua senyawa kompleks menunjukkan tipe transisi disertai histeresis, dimana untuk kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ dengan lebar 40 K ($T_{1/2\uparrow} = 392$ K dan $T_{1/2\downarrow} = 352$ K) sedangkan kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ lebar histeresis 38 K ($T_{1/2\uparrow} = 375$ K dan $T_{1/2\downarrow} = 337$ K).

Pada aplikasi senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol menggunakan anion yang suhu transisi diatas suhu ruang lebih efisien dibandingkan anion yang suhu transisi dibawah suhu ruang ditinjau dari segi teknik dan waktu pengambilan data termokromik.

5.2 Saran

Untuk mendapatkan rumus kimia yang tepat perlu dilakukan pertumbuhan kristal tunggal senyawa kompleks hasil sintesis.

Dengan keberhasilan penelitian ini terhadap aplikasi senyawa kompleks SCO maka dapat dilakukan aplikasi lebih lanjut menggunakan senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol dengan senyawa kompleks SCO lainnya

Agar tampilan model pada aplikasi dengan metode yang sama lebih bagus dan menarik perlu dipelajari teknik grafting atau coating yang lebih halus/modern

Untuk mendapatkan warna yang tepat sesuai dengan warna yang diinginkan perlu dilakukan analisa lebih lanjut tentang gangguan terhadap fenomena *Spincrossover* (SCO), seperti pengaruh ion pengotor dan lain-lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Bain, G. A. dan Berry, J. F. (2008): Diamagnetik Corrections and Pascal's Constants, *J. Chem. Ed.*, **85**, 532 – 536.
- Dryden, Gordon dan Vos, Jeannette (2001): *Revolusi Cara Belajar (The Learning Revolution)*, Bina Ilmu, 70 – 75.
- Eaton, S. S. dan Eaton, G. R. (1979): An Inexpensive, Convenient, Demonstration of Magnetic Susceptibility, *J. Chem. Ed.*, **56**, 170 – 171.
- Effendy, Prof. Ph.D. (2009): *Perspektif Baru Kimia Koordinasi Jilid 1*, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Malang, 131.
- Garcia, Y., Niel, V., Muñoz, M. C., Real, J. A. (2004): Spin Crossover in 1D, 2D, and 3D Polymeric Fe(II) Networks, *Top. Curr. Chem.*, **233**, 229 – 257.
- Gütlich, P., Hauser A., dan Spiering, H. (1994): Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 202 – 2054.
- Gütlich, P., Garcia, Y., dan Goodwin, H.A. (2000): Spin Crossover Phenomena in Fe(II) Complexes, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 419 – 427.
- Gütlich, P. dan Goodwin, H.A. (2004): Spin Crossover-An Overall Perspective, *Top. Curr. Chem.*, **233**, 1 – 47.
- Haasnoot, J.G. (1996): 1,2,4-triazoles as Ligands for Iron(II) High spin-Low spin Crossovers, Mononuclear, Oligonuclear and Polynuclear Coordination Compounds with 1,2,4triazole derivatives as ligands, *dalam Kahn, O. (Ed.), Magnetism: A Supramolecular Function*, 299 - 321. Kluwer Academic Publishers.
- Hauser, A., (2004): Ligand Field Theoretical Considerations, *Top. Curr. Chem.*, **233**, 49 – 58.
- Housecroft, C.E., dan Sharpe, A.G. (2008): *Inorganic Chemistry* 3rd Ed., Pearson-Prentice Hall, 637 – 685.
- Hutchinson, B., Hance R. L., Hardegree, E.L., dan Russel, S.A. (1980): A Simple Demonstration of the Curie-Weiss Law and A Spin Crossover Compound, *J. Chem. Ed.*, **57**, 830-831.
- Jahro, I. S. (2007): *Fenomena Transisi Spin Kompleks Fe(II) pada Kompleks Mn(II) Cr(II) – Oksalat*, Disertasi Program Doktor, Institut Teknologi Bandung.

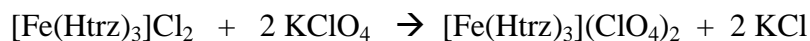
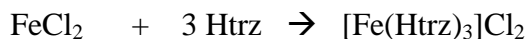
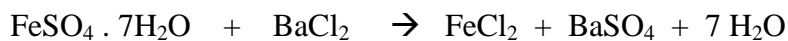
- Kahn, O., Kröber, J., dan Jay, C. (1992): Spin Transition Molecular Materials for Display and Data Recording, *Adv. Mater.*, **4**, 718 - 728.
- Kahn, O., Codjovi, E., Garcia Y., van Koningsbruggen P. J., Sommier, L. (1996): Spin-Transition Molecular Materials for Display and Data Processing *dalam* Turnbull, M. dkk. (Eds.), *Molecule-Based Magnetic Materials*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC., 298 – 310
- Kahn, O. dan Martinez, C.J. (1998): Spin Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices, *Science*, **279**, 44 – 48.
- Kröber, J., Codjovi, E., Kahn, O., Grolière, F., dan Jay, C. (1993): A Spin Transition System with a Thermal Hysteresis at Room Temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9810 – 9811.
- Kröber, J., Audière, J. P., Claude, R., Codjovi, E., dan Kahn, O. (1994): Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular-Based Materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 1,2,4-4*H*-triazole; trz = 1,2,4-triazolato), *Chem. Mater.*, **6**, 1404 – 1412.
- Labanu, Lindayanti (2010): *Sintesis dan Aplikasi Senyawa Kompleks Besi(II) dengan Ligan 1,2,4-triazol untuk Pembelajaran Kimia*, Magister Pengajaran Kimia, Institut Teknologi Bandung.
- Létard, J.F., Guionneau, P., dan Capes, L.G. (2004): Towards Spin Crossover Applications, *Top Curr. Chem.*, **235**, 221 – 249.
- Lötz, A. (2008): Variable Temperature Equipment for a Commercial Magnetic Susceptibility Balance, *J. Chem. Ed.*, **85**, 107 – 108.
- Magnetic Susceptibility Balance Instruction Manual*, Sherwood Scientific Ltd., Cambridge-UK, 21 – 22.
- Micholawicz, A., Moscovici, J., Ducourant, B., Cracco, D., dan Kahn O. (1995): EXAFS and X-ray Powder Diffraction Studies of the Spin Transition Molecular Materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 1,2,4-4*H*-triazole; trz = 1,2,4-triazolato), *Chem. Mater.*, **7**, 1833 – 1842.
- Nakamoto, A., Kojima, N., XiaoJun, L., Moritomo, Y., Nakamura, A. (2005): Demonstration of the Thermally Induced High Spin – Low Spin Transition for a Transparent Spin Crossover Complex Film $[\text{Fe}(\text{II})(\text{H-trz})_3]$ -Nafion (trz = triazole), *Polyhedron*, **24**, 2909 – 2912.
- Prabowo, E. (2009): *Studi Kerentanan Magnet Senyawa Besi-Oksalat*, Tesis Program Magister Pengajaran Kimia, Institut Teknologi Bandung.

- Sugiyarto, K.H. dan Goodwin, H.A. (1994): Cooperative Spin Transition in Iron(II) Derivatives of 1,2,4-Triazole, *Aust. J. Chem.*, **47**, 263-277.
- van Koningsbruggen, P.J. (2004): Special Classes of Iron(II) Azole Spin Crossover Compounds, *Top. Curr. Chem.*, **233**, 123 – 149.
- Verelest, M., Sommier, L., Lecante, P., Mosset, A., dan Kahn, O. (1998): Structural Study by Wide-Angle X-ray Scattering of the Spin Transition Molecular Materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$, *Chem. Mater.*, **10** (4), 980 – 985.

Lampiran 1 Perhitungan rendemen senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{X})_2$

1.1 Sintesis kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$

Reaksi yang terjadi :



$$\text{Mr} = 461,97$$

Perhitungan massa $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ teoritik:

$$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ yang digunakan} = \frac{0,28 \text{ g}}{278,01 \text{ g/mol}} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Perbandingan koefisien $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : [\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2 = 1 : 1$, maka:

$$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \text{ yang terbentuk} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 461,97 \text{ g/mol} = 0,4666 \text{ g}$$

Perhitungan Rendemen:

Massa $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ yang terbentuk secara praktik pada perbandingan mol besi II : Htrz = 1 : 3 adalah 0,1265 g maka:

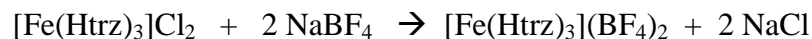
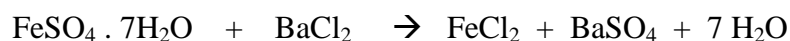
$$\begin{aligned} \text{Rendemen} &= \frac{\text{massa senyawa praktik}}{\text{massa senyawa teoritis}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0927 \text{ g}}{0,4666 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 27\% \end{aligned}$$

Untuk perhitungan rendemen pada berbagai perbandingan mol besi II : Htrz ditampilkan pada tabel berikut:

Perbandingan mol Fe(II) : Htrz	Massa $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ Praktik	Rendemen (%)
1 : 3	0,1265	27
1 : 4	0,1935	41
1 : 5	0,2233	50
1 : 6	0,3066	66
1 : 7	0,2806	60

2.2 Sintesis kompleks [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂

Reaksi yang terjadi :



$$\text{Mr} = 436,65$$

Perhitungan massa [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂ teoritik:

$$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ yang digunakan} = \frac{0,28 \text{ g}}{278,01 \text{ g/mol}} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Perbandingan koefisien FeSO₄ · 7H₂O : [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂ = 1 : 1, maka:

$$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \text{ yang terbentuk} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 436,65 \text{ g/mol} = 0,4410 \text{ g}$$

Perhitungan Rendemen:

Massa [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂ yang terbentuk secara praktik pada perbandingan mol besi II : Htrz = 1 : 3 adalah 0,1191 g maka:

$$\begin{aligned} \text{Rendemen} &= \frac{\text{massa senyawa praktik}}{\text{massa senyawa teoritis}} \times 100\% \\ &= \frac{0,1191 \text{ g}}{0,4410 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 27\% \end{aligned}$$

Untuk perhitungan rendemen pada berbagai perbandingan mol besi II : Htrz ditampilkan pada tabel berikut:

Pelarut air:

Perbandingan mol Fe(II) : Htrz	Massa [Fe(Htrz) ₃](BF ₄) ₂ Praktik	Rendemen (%)
1 : 3	0,1191	27
1 : 4	0,1856	42
1 : 5	0,2128	48
1 : 6	0,2536	58
1 : 7	0,2355	53

Pelarut etanol 98%:

Perbandingan mol Fe(II) : Htrz	Massa $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ Praktik	Rendemen (%)
1 : 4	0,2968	67
1 : 5	0,3193	72
1 : 6	0,3671	83
1 : 7	0,3245	79

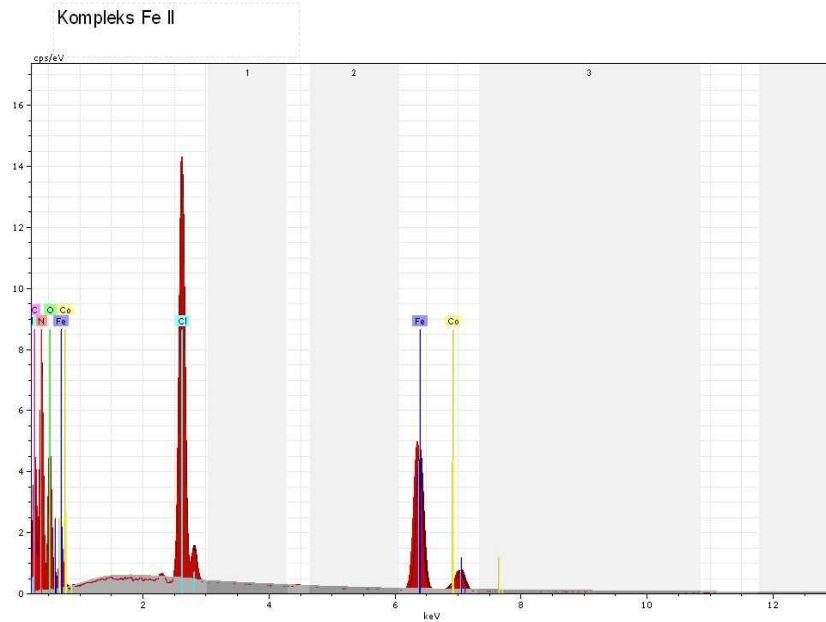
2.1 Senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol dengan anion ClO_4^-

Rumus Kimia	Mr	%Fe		%C		%H		%N		%O		%Cl	
		1	12.09	6	15.60	9	1.96	9	27.29	8	27.71	2	15.35
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{ClO}_4)_2$	461.947	1	12.09	6	15.60	9	1.96	9	27.29	8	27.71	2	15.35
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	479.962	1	11.64	6	15.01	11	2.31	9	26.26	8	26.67	2	14.77
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	497.977	1	11.21	6	14.47	13	2.63	9	25.31	8	25.70	2	14.24
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	515.992	1	10.82	6	13.97	15	2.93	9	24.43	8	24.81	2	13.74
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	534.007	1	10.46	6	13.50	17	3.21	9	23.61	8	23.97	2	13.28
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{ClO}_4)$	361.488	1	15.45	6	19.94	8	2.23	9	34.87	4	17.70	1	9.81
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	379.503	1	14.72	6	18.99	10	2.66	9	33.22	4	16.86	1	9.34
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	397.518	1	14.05	6	18.13	12	3.04	9	31.71	4	16.10	1	8.92
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	415.533	1	13.44	6	17.34	14	3.40	9	30.34	4	15.40	1	8.53
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	433.548	1	12.88	6	16.62	16	3.72	9	29.08	4	14.76	1	8.18

2.2 Senyawa kompleks besi(II)-1,2,4-triazol dengan anion BF_4^-

Rumus Molekul	Mr	%Fe		%C		%H		%N		%B		%F	
		1	55.847	6	12.011	9	1.008	9	14.0067	2	10.81	8	18.9984
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{BF}_4)_2$	436.653	1	12.79	6	16.50	9	2.08	9	28.87	2	4.95	8	34.81
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	454.668	1	12.28	6	15.85	11	2.44	9	27.73	2	4.76	8	33.43
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	472.683	1	11.81	6	15.25	13	2.77	9	26.67	2	4.57	8	32.15
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_3] (\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	490.698	1	11.38	6	14.69	15	3.08	9	25.69	2	4.41	8	30.97
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{BF}_4)$	348.841	1	16.01	6	20.66	8	2.31	9	36.14	1	3.10	4	21.78
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	366.856	1	15.22	6	19.64	10	2.75	9	34.36	1	2.95	4	20.71
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	384.871	1	14.51	6	18.72	12	3.14	9	32.75	1	2.81	4	19.75
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{BF}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	402.886	1	13.86	6	17.89	14	3.50	9	31.29	1	2.68	4	18.86
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)] (\text{BF}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	420.901	1	13.27	6	17.12	16	3.83	9	29.95	1	2.57	4	18.05

Application Note



Spectrum: Acquisition

Element	Series	norm. [wt.%]	Atom. C [at.%]
Nitrogen	K-series	39.97	51.70
Oxygen	K-series	26.58	30.09
Iron	K-series	17.17	5.57
Chlorine	K-series	10.86	5.55
Carbon	K-series	4.52	6.81
Cobalt	K-series	0.91	0.28
Total:		100.00	100.00

5/7/2012

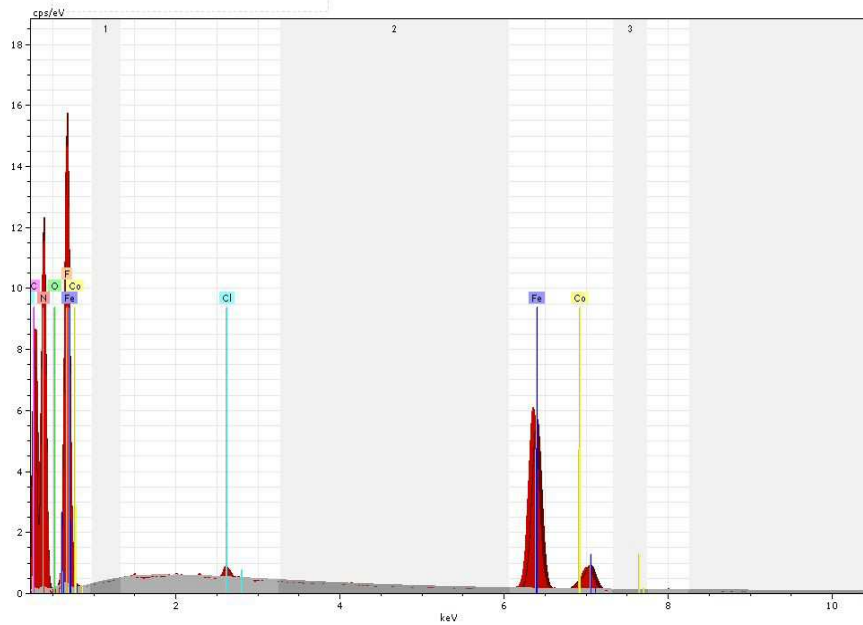
Page 1 / 1

3.2 Senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Application Note



Kompleks Fe II (2)



Spectrum: Acquisition

Element	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Nitrogen	K-series	36.15	47.12
Oxygen	K-series	0.03	0.03
Iron	K-series	16.59	5.42
Chlorine	K-series	0.21	0.11
Carbon	K-series	4.91	7.47
Cobalt	K-series	0.96	0.30
Fluorine	K-series	41.15	39.55
Total:		100.00	100.00

5/7/2012

Page 1 / 1

Pengukuran dengan C, H, N Analyser dilakukan untuk senyawa kompleks [Fe(Htrz)₂(trz)](ClO₄).

**SERTIFIKAT ANALISIS
(CERTIFICATE OF ANALYSIS)**

Dibuat untuk /
Certified for : Yenita
Departemen Kimia FMIPA-UI

Jenis contoh /
Type of Sample : Senyawa Kompleks Besi II Triazole

Sifat / Kondisi Barang yang diuji /
Description of sample : Puder

Asal contoh
Origin of sample : Sintetis Laboratorium kimia

Jumlah contoh /
Amount of sample : 1 (satu)

Contoh diterima tanggal /
Sample received on : 24 April 2012

Waktu pelaksanaan pengujian /
Date of testing : 24 April 2012

HASIL ANALISIS / ANALYSIS RESULT :

ANALYSIS PARAMETERS	Sample Marks	Unit	Basis
	Fe II Triazol		
CARBON	20.14	%	adb
HIDROGEN	2.20	%	adb
NITROGEN	40.03	%	adb

Manajer Teknis
Lab Batubara,

N. Teti Sumiati, S.Si
NIP. 196907111993032002

Lampiran 5 Perhitungan momen magnetik senyawa kompleks

Data-data yang diperoleh dari pengukuran diolah beberapa tahapan. Sebagai contoh perhitungan yang diuraikan di bawah ini adalah senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dengan perbandingan mol $\text{Fe}^{2+} : \text{Htrz} = 1 : 6$.

5.1 Kerentanan magnetik massa (χ_g)

Untuk menghitung kerentanan magnetik massa digunakan Persamaan 5.1 berikut:

$$\chi_g = \frac{C L (R - R_o)}{10^9 \times (M - M_o)} \quad (5.1)$$

Dimana,

- χ_g = kerentanan magnetik massa
- C = konstanta kalibrasi neraca
- L = tinggi sampel (cm)
- R = pembacaan alat terhadap sampel+tabung
- R_o = pembacaan alat terhadap tabung kosong
- M = massa sampel+tabung (g)
- M_o = massa tabung kosong (g)

Nilai C di dihitung menggunakan persamaan 5.2 berikut:

$$C = \frac{C_{st} - R_{o1}}{C_{st} - R_{o2}} \quad (5.2)$$

$$C = \frac{1132 - (-32)}{1136 - (-31)}$$

$$C = 0,9974$$

Selanjutnya nilai C digunakan pada persamaan 5.1 untuk menghitung χ_g masing-masing sampel. Nilai C selalu disesuaikan dengan data suhu masing-masing sampel. Contoh perhitungan χ_g :

$$\chi_g = \frac{C L (R - R_o)}{10^9 \times (M - M_o)}$$

$$\chi_g = \frac{0,9974 \cdot 1,75 (56 + 29)}{10^9 \times (0,8816 - 0,8261)}$$

$$\chi_g = 2,673 \times 10^{-6}$$

5.2 Kerentanan magnetik molar (χ_m)

Untuk menghitung kerentanan magnetik molar (χ_m), digunakan Persamaan 5.3 berikut:

$$\chi_m = M_r \times \chi_g \quad (5.3)$$

$$\chi_m = 348,65 \times 2,673 \times 10^{-6}$$

$$= 0,9319 \times 10^{-3}$$

5.3 Kerentanan magnetik terkoreksi (χ_m')

Kerentanan magnetik terkoreksi (χ_m') ditentukan menggunakan Persamaan 5.4 berikut:

$$\chi_m' = \chi_m - \chi_D \quad (5.4)$$

dimana, χ_D = koreksi diamagnetik

Perhitungan χ_D untuk $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Data konstanta Pascal diperoleh dari Bain dan Berry, 2008):

$$\text{Fe}^{2+} \quad \quad \quad = -13 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Htrz: $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3$:

$$\text{C} \quad \quad = 2 \times -6,00 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -12,00 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{N ring} \quad = 3 \times -4,61 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -13,83 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{H} \quad \quad = 3 \times -2,93 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \underline{-8,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} +$$

$$-34,62 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 3$$

$$= -103,86 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{BF}_4^- \quad = 2 \times -37 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \quad \quad = \underline{-74 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} +$$

$$\chi_D = -190,86 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Dengan cara yang sama diperoleh nilai χ_D untuk $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ sebesar $-167,86 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Nilai χ_D $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dimasukkan ke Persamaan (5.4) :

$$\begin{aligned}\chi_{m'} &= \chi_m - \chi_D \\ \chi_{m'} &= (0,9319 \times 10^{-3}) - (-190,86 \times 10^{-6}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= 1,12 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

5.4 Momen magnetik (μ)

Untuk menentukan momen magnetik senyawa maka nilai $\chi_{m'}$ dimasukkan ke Persamaan 5.6 sebagai berikut:

$$\begin{aligned}\mu &= 2,828 (\chi_{m'} \cdot T)^{1/2} & (5.5) \\ \mu &= 2,828 (1,12 \times 10^{-3} \times 299)^{1/2} \\ &= 1,6363 \text{ BM}\end{aligned}$$

Maka nilai momen magnetik senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ dengan perbandingan mol Fe : Htrz = 1 : 6 adalah 1,6363 BM.

5.5 Perhitungan residu fraksi spin tinggi (γ_{HS})

Perhitungan residu fraksi spin tinggi menggunakan persamaan 4.2, yaitu:

$$\mu^2 T = \gamma_{\text{HS}} \cdot \mu_{\text{HS}}^2 + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \mu_{\text{LS}}^2$$

dimana, $\mu(T)$ = momen magnetik senyawa kompleks pada temperatur ruang

μ_{HS} = limit momen magnetik spin tinggi (5,4 BM)

μ_{LS} = limit momen magnetik spin rendah (0,7 BM)

maka untuk kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dengan perbandingan mol $\text{Fe}^{2+} : \text{Htrz} = 1 : 6 :$

$$(1,6363)^2 = \gamma_{\text{HS}} \cdot (5,4)^2 + (1 - \gamma_{\text{HS}}) (0,7)^2$$

$$(1,6363)^2 - (0,7)^2 = \gamma_{\text{HS}} \cdot (5,4)^2 - \gamma_{\text{HS}} \cdot (0,7)^2$$

$$\gamma_{\text{HS}} = 0,08$$

Sedangkan untuk senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ diolah dengan cara yang sama seperti di atas. Hasil perhitungan seluruh sampel disajikan dalam Tabel 5.1 berikut:

Tabel 5.1 Perhitungan momen magnetik (μ) dan residu fraksi spin tinggi (γ_{HS}) senyawa kompleks hasil sintesis

Sampel	T (K)	χ_g ($\times 10^{-6}$)	χ_m ($\times 10^{-3}$)	χ_m' ($\times 10^{-3}$)	μ (BM)	γ_{HS}
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$ Mr = 359,41	299	2,5486	0,9159	1,08	1,61	0,08
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (pelarut air) Mr = 348,65	299	2,6730	0,9319	1,12	1,64	0,07

Perhitungan momen magnetik juga dapat dilakukan dengan cara komputerisasi menggunakan program Microsoft Office Excell yang telah diuraikan oleh Prabowo (2009).

Lampiran 6 Pengujian fenomena SCO pada keramik model SCO

Tabel 6.1 Data pengamatan transisi naik dan transisi turun kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{ClO}_4)$

:

Transisi Naik		Transisi Turun	
Temperatur (K)	Perubahan Warna pink ke putih-krem (%)	Temperatur (K)	Perubahan Warna pink ke putih-krem (%)
303	0	409	100
333	0	393	100
343	0	373	100
389	25	358	75
392	50	352	50
398	75	348	25
409	100	333	0
413	100	323	0

Transisi naik:



343 K



389 K



392 K

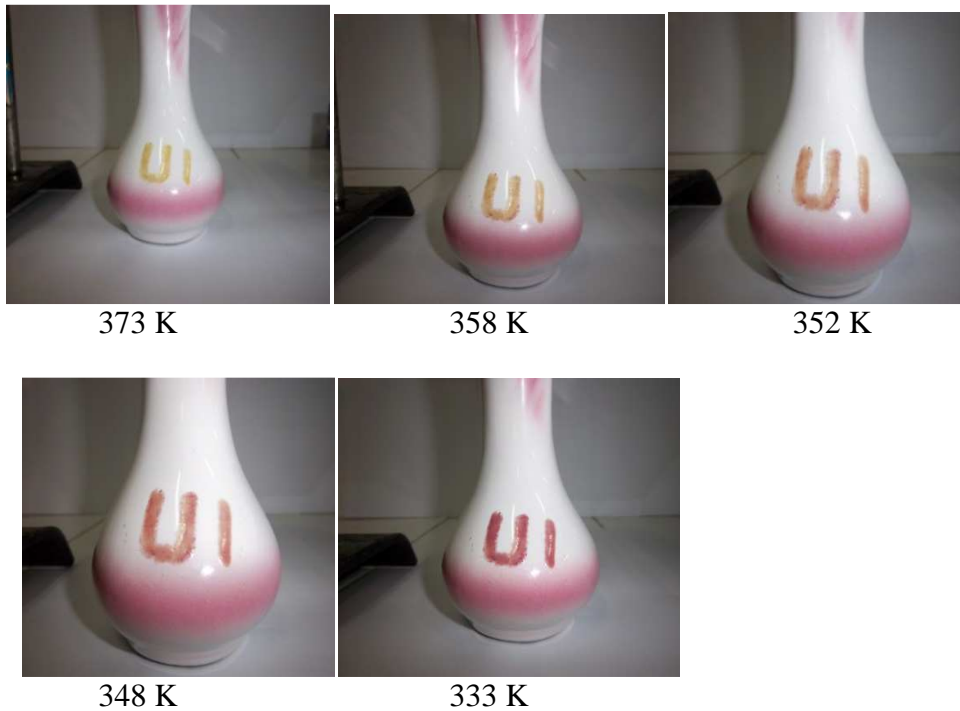


398 K



409 K

Transisi turun:

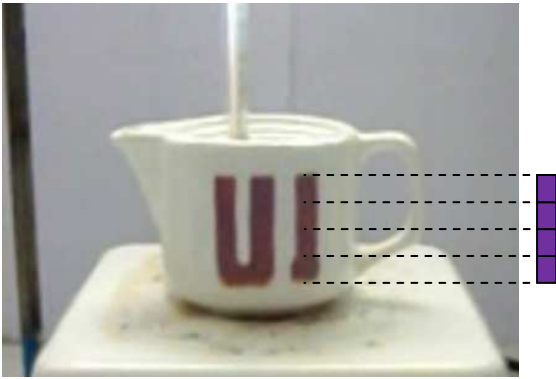


Sedangkan data pengujian SCO keramik model SCO untuk kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ disajikan dalam Tabel 6.2 berikut:

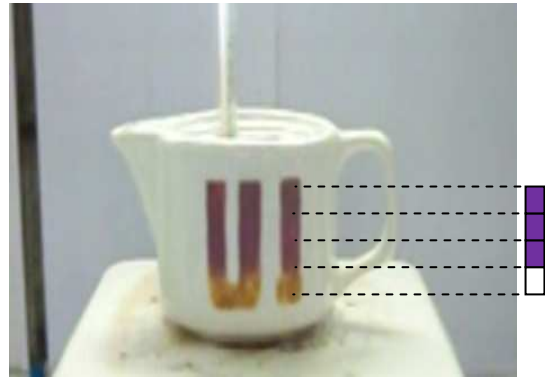
Tabel 6.2 Data pengamatan transisi naik dan transisi turun kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$:

Transisi Naik		Transisi Turun	
Temperatur (K)	Perubahan Warna Ungu ke Putih (%)	Temperatur (K)	Perubahan Warna Ungu ke Putih (%)
323	0	383	100
343	0	363	100
363	0	353	100
372	25	340	75
376	50	337	50
378	75	335	25
388	100	323	0
390	100	313	0
395	100	303	0

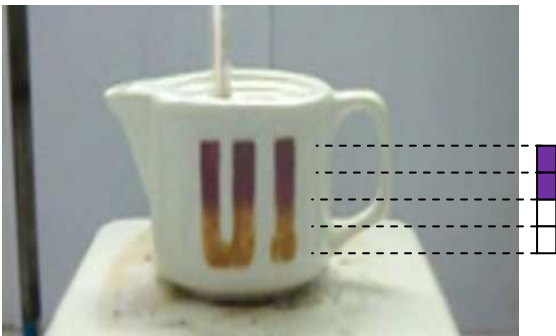
Transisi naik:



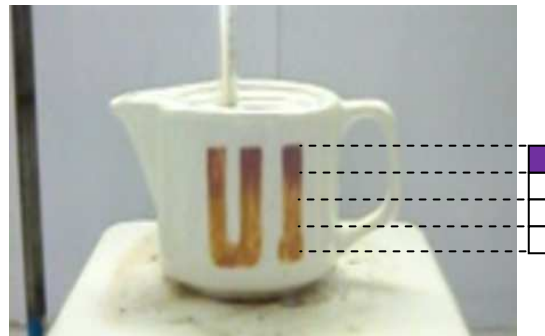
T = 363 (0%)



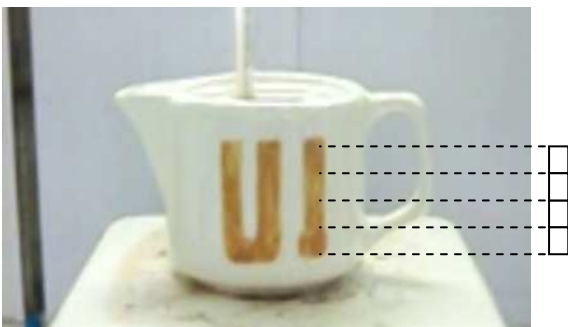
T = 372 (25%)



T = 376 (50%)



T = 378 (75%)



T = 388 (100%)

Transisi turun:



T = 353 (0%)



T = 340 (25%)



T = 337 (50%)



T = 335 (75%)



T = 323 (100%)