

OLIGOMERIC CHROMIUM(III) POLICATION SPECIES-PILLARED LAYERED TETRATITANATES ANION

Anion Tetratitanat Berlapis Terpilarkan Spesies Oligomer Polikation Kromium(III)

Hari Sutrisno* and Endang Dwi Siswani

Department of Chemistry Education, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Yogyakarta State University (UNY), Karangmalang, Yogyakarta 55281

Received 2 November 2006; Accepted 30 December 2006

ABSTRACT

Intercalation of oligomeric chromium(III) polycation species in layered tetratitanates was prepared by three steps: 1) ion-exchange of H^+ for K^+ in potassium tetratitanates, 2) intercalation of *n*-alchylamine (*n*-propylamine, *n*-butylamine, *n*-amylamine, and *n*-hexylamine) compounds in layered hydrogen tetratitanates by adding an aqueous solution of 5M *n*-alchylamine to hydrogen titanates with stirring at room temperature, and 3) intercalation of oligomeric chromium(III) polycation species by mixing butylamine-intercalated tetratitanates with an aqueous solution of $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ at pH various. The procedure was carried out by Chimie Douce method. The results showed that all of *n*-alchylamine-intercalated tetratitanates crystallize on monoclinic crystal system with the Bravais lattice C. The high intensity of the first peaks (200) indicated that butylamine and amylamine-intercalated tetratitanates have a remarkably high crystallinity without impurities phase. The interlayered distance (*d*) and the lattice parameter projected along a increase with increasing the amount of C-atoms in *n*-alchylamine. At pH=1.3, $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ or $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ species was pillared more effective in layered tetratitanates than $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ spesies and just one spesies, $Cr(H_2O)_6]^{3+}$ at pH=1.7. On the contrary, $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ or $[Cr(OH)_2(H_2O)_4]^+$ was intercalated more effective than $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ spesies at pH=5.3.

Keywords: tetratitanates, intercalation, oligomeric chromium(III) species, Chimie Douce.

PENDAHULUAN

Kajian pilarisasi senyawa anorganik dengan struktur lapis (host) oleh senyawa organik ataupun anorganik (guest) bertujuan untuk mendapatkan senyawa yang berguna dalam kehidupan, antara lain: sensor cahaya, degradasi senyawa organik yang berbahaya di lingkungan, optik nonlinear, kolektor radiasi sinar UV, fotokromis, pemeka cahaya dan luminesens [1]. Clearfield mengemukakan bahwa ada 2 model interaksi host-guest yang mungkin dalam pilarisasi yaitu pilarisasi guest yang bebas bergerak (mobile guest) ke dalam kekosongan matrik host: $xA + \alpha_y[Z] \leftrightarrow A_x\alpha_y\text{-}x[Z]$, dan pilarisasi spesies guest melalui reaksi pertukaran berikut: $xA + B_x[Z] \leftrightarrow A_x[Z] + xB$, dengan α merupakan simbol kekosongan [2].

Senyawa titanat dengan rumus $M_2Ti_nO_{2n+1}$ membentuk struktur lapis apabila nilai *n* = 3, 4 dan 5, sedangkan *n* = 6, 7 dan 8 membentuk struktur lorong (tunnel). Atom alkali M menduduki posisi antar lapis atau lorong. Struktur ikatan kovalen tersusun dari rantai identik *n* oktahedral TiO_6 terdistorsi yang saling terhubung melalui samping. Oktahedral ini membentuk rantai zig-zag melalui puncak oktahedral pada arah \bar{c} dan \bar{b} yang memberikan bentuk lapis pada struktur. Karakter bidimensional titanat struktur lapis memungkinkan mobilitas yang besar dari kation dalam

ruang antar lapis, sehingga terjadi pertukaran ion positif oleh ion organik ataupun anorganik. Struktur ideal lapis $M_2Ti_nO_{2n+1}$ dapat dituliskan berdasarkan struktur sederhana NaCl dalam 3 bidang paralel A, B dan C dengan komposisi yang berbeda (bidang A : $[\square][O]$, bidang B : $[Ti][O]$ dan bidang C : $[\square][\square]$), seperti pada Tabel 1. Struktur ideal tetratitanat $M_2Ti_4O_9$ dapat dituliskan dalam bentuk simbol rumus $[(ABBAC)_4AAC]_m$ atau $[Ti_8\square_{15}][O_{18}\square_5]$ dengan 4/5 posisi kekosongan (vacancies) oksigen yang diisi oleh alkalin M. Kristal $K_2Ti_4O_9$ termasuk dalam sistem monoklinik, grup ruang $C2/m$, dan parameter kisi: *a* = 18,17(1) Å; *b* = 3,789(6) Å; *c* = 12,025(6) Å, dan β = 106,30(4)° [3], sedangkan $K_2Ti_4O_9 \cdot 3H_2O$ telah disintesis dan dikarakterisasi oleh Marchand et al. [4] termasuk dalam sistem kristal monoklinik, dan grup ruang $C2/m$, dengan parameter kisi: *a* = 22,17(18) Å; *b* = 3,79(2) Å; *c* = 12,01(7) Å dan β = 104,7(8)°.

Ion Cr(III) dalam larutan air mengalami hidrolisis membentuk berbagai polikation yang tergantung atas pH lingkungannya yaitu $[Cr(OH)_6]^{3+}$, $[Cr_2(OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$, $[Cr_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$, $[Cr_4(OH)_6(OH_2)_{10}]^{6+}$, dan $[Cr_2O(OH)_5(OH_2)_{10}]^{5+}$ [5]. Pilarisasi polikation tersebut dalam struktur lapis logam oksida sangat menarik untuk bahan kajian dari segi produk maupun pengetahuan dan teknik. Umumnya, peneliti memiliki alasan yang sama mempelajari pilarisasi oligomer polikation anorganik ke dalam suatu struktur lapis

* Corresponding author.

Email address : sutrisnohari@hotmail.com

Tabel 1. Urutan bidang sebagai fungsi jumlah oktahedral pada struktur layer

Jumlah oktahedral	Asal bidang	Rumus	Urutan bidang
Layer ∞	(1 $\bar{3}$ 0)	[Ti ₂ □ ₃][O ₄ □]	(ABBAC) _m
	(1 $\bar{1}$ 0)		(ABCBA) _m
5 (M ₂ Ti ₅ O ₁₁)	(001)	[Ti ₁₀ □ ₁₈][O ₂₂ □ ₆]	[(ABBAC) ₅ AAC] _m
4 (M ₂ Ti ₄ O ₉)	(001)	[Ti ₈ □ ₁₅][O ₁₈ □ ₅]	[(ABBAC) ₄ AAC] _m
3 (M ₂ Ti ₃ O ₇)	(001)	[Ti ₆ □ ₁₂][O ₁₄ □ ₄]	[(ABBAC) ₃ AAC] _m

Keterangan: □ = kekosongan

oksida yaitu pembentukan material berpori yang berguna sebagai katalis dan material penyaring. Chen et al. berhasil memilarkan polikation spesies Cr(III) pada struktur lapis titanoniobat (TiNbO₅⁻) menggunakan prekursor Cr(O₂CCH₃)₃ sebagai sumber spesies Cr(III) [6]. Huo et al. telah berhasil memilarkan senyawa NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ ke dalam lapis anion tetratitanat (Ti₄O₉²⁻) [7], sedangkan polimer-{Ti(IV) okso hidroksida}HTiNbO₅ dihasilkan dari pilarisasi polimer spesies Ti(IV) ke dalam anion titanoniobat (TiNbO₅⁻) [8].

Adanya pH lingkungan yang bervariasi, memungkinkan berbagai polikation Cr(III) terbentuk dan dapat terpillar dalam lapis. Pemiliran polikation spesies Cr(III) tidak dapat dilakukan secara langsung, tetapi harus dibantu suatu pengungkit (*n*-alkilamin). Panjang rantai pengungkit mempengaruhi jarak antar lapis struktur *host*. Berdasarkan hal-hal di atas, penelitian ini bertujuan: (1). mengetahui struktur dan kristalinitas material hasil pilarisasi berbagai jenis *n*-alkilamin pada lapis anion tetratitanat dan (2). mengetahui jenis spesies polikation Cr(III) yang terpillar ke dalam lapis anion tetratitanat pada berbagai kondisi pH lingkungan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang diperlukan: K₂CO₃ (Merck, 99,9%), anatas (Merck, 99,9%), HCl (Merck, 37%), AlCl₃.6H₂O (Merck), CrCl₃.6H₂O (Merck), NaOH, propilamin (Aldrich, 99 %), butilamin (Aldrich, 99 %), amilamin (Aldrich, 99 %), heksilamin (Aldrich, 99 %), dan akuades.

Alat

Peralatan yang digunakan: alat saring, timbangan, tungku pemanas, oven, pengaduk magnet, labu ukur, cawan proselin, penyaring Buchner, pH-meter, pompa vakum dan timer.

Identifikasi sistem kristal, grup ruang dan parameter kisi dilakukan dengan difraktometer sinar-X merk Shimadzu XRD-6000 yang ada di Lab. Sentral, UNS, dengan sumber sinar-X dari Cu Kα₁ (λ=1,5406 Å), tegangan 40 kV dan arus 30 mA.

Analisis kadar Ti dan Cr dengan spektrometer pendar sinar-X (*X-Rays Fluorescence*) dengan detektor Si(Li) yang ada di BATAN Yogyakarta, Power Supply

Canberra model 2000, Spectroscopy Amplifier Ortec model 452, Bias Supply model 459, Multi Chanel Analyzer Canberra model 8100, sumber eksitasi Ti(IV) dari ⁵⁵Fe dan untuk kromium(III) dari ²⁴³Am.

Prosedur Kerja

Sintesis kalium tetratitanat

Kalium tetratitanat (K₂Ti₄O₉) disintesis menggunakan metode keramik sebagaimana telah dilakukan oleh Sazaki *et al.* [9]. Masing-masing reaktan: anatas (TiO₂) (>99,9 %) dan kalium karbonat (K₂CO₃) (>99,9 %), dipanaskan pada temperatur 100 °C selama 24 jam. Selanjutnya, ditimbang dan dicampur sebanyak 18,364 g K₂CO₃ dan 38,608 g anatas, kemudian digerus hingga halus dan dikalsinasi pada temperatur 800°C selama 24 jam. Hasil kalsinasi digerus dan dikalsinasi kembali pada 1000 °C selama 2x24 jam. Pencucian dilakukan untuk menghilangkan K₂O yang mungkin terbentuk, kemudian kristal tersebut dipanaskan 40 °C selama ± 2 jam.

Pertukaran kationik K⁺ dalam kalium tetratitanat oleh H⁺

Hidrogen tetratitanat (H₂Ti₄O₉) dihasilkan dari pertukaran K⁺ pada K₂Ti₄O₉ dengan H⁺ melalui perendaman dan pengadukan dalam larutan 1 M HCl. Perbandingan padatan K₂Ti₄O₉ terhadap larutan asam sebesar 1 g / 100 mL. Sebanyak 20 g K₂Ti₄O₉ dilarutkan ke dalam 2 L larutan 1 M HCl selama 3x24 jam pada temperatur kamar. Larutan 1 M HCl dilakukan penggantian larutan baru setiap 24 jam. Padatan dicuci dengan akuades hingga bebas asam (pH filtrat ~ 5-6) dan dikeringkan pada temperatur kamar.

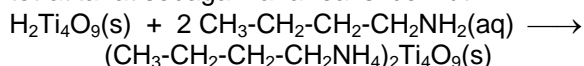
Pilarisasi lapis titanat oleh *n*-alkilamin (C_nH_{2n+1}NH₂, n = 3,4,5 dan 6)

Pilarisasi *n*-butilamin dilakukan melalui pencampuran dan pengadukan 7 gram H₂Ti₄O₉ ke dalam 70 mL butilamin (5 M) selama 7 hari pada temperatur kamar. Pilarisasi *n*-propilamin, *n*-amilamin, atau *n*-heksilamin, masing-masing sebanyak 1 g H₂Ti₄O₉ dicampur dan diaduk ke dalam 10 mL *n*-alkilamin tersebut (5 M) selama 7 hari pada temperatur kamar. Akhirnya, padatan dipisahkan dengan cara

disaring, dicuci beberapa kali dengan akuades dan dikeringkan pada temperatur kamar.

Pilarisasi lapis titanat oleh polioksokromium(III)

Pilarisasi polikation spesies Cr(III) ke dalam lapis $\text{Ti}_4\text{O}_9^{2-}$ dibutuhkan ruang yang lebar, sehingga $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ disangga dahulu dengan pilar yang cukup lebar. Penyangga yang digunakan yaitu *n*-butilamin, didasarkan atas kristalinitas yang baik dari butilamonium tetratitanat sebagaimana reaksi berikut :



Polikation spesies Cr(III) dibuat dengan cara melarutkan 15 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam 135 g akuades dengan konsentrasi 10% b/b. Penambahan HCl atau NaOH dilakukan sedikit demi sedikit untuk mendapatkan variasi pH: 1,3 (penambahan HCl); 1,7 (tanpa penambahan HCl atau NaOH) dan 5,3 (penambahan NaOH). Pertukaran kationik kluster polikation kromium(III) dilakukan dengan cara mereaksikan *n*-butilamonium tetratitanat (1,5 g) dengan larutan spesies kluster polikation kromium(III) (150 g) selama 72 jam pada temperatur kamar disertai pengadukan dengan perbandingan antara padatan dengan larutan 0,99% b/b.

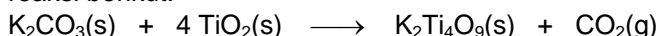
Analisis Kristal

Difraktogram dari semua kristal dihasilkan dan direkam pada daerah $2\theta = 2^\circ\text{-}70^\circ$ melalui perekaman setiap $0,03^\circ$. Parameter kristal dianalisis dengan program kristalografi Samson [10], sedangkan penghalusan parameter kisi tersebut dengan program U-fit berdasarkan metode *Least-squares Refinement* [11] dan *Fullprof Pattern Matching* dengan program WinPlot [12].

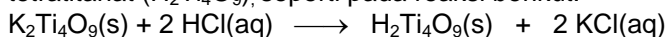
HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur kalium tetratitanat dan hidrogen tetratitanat

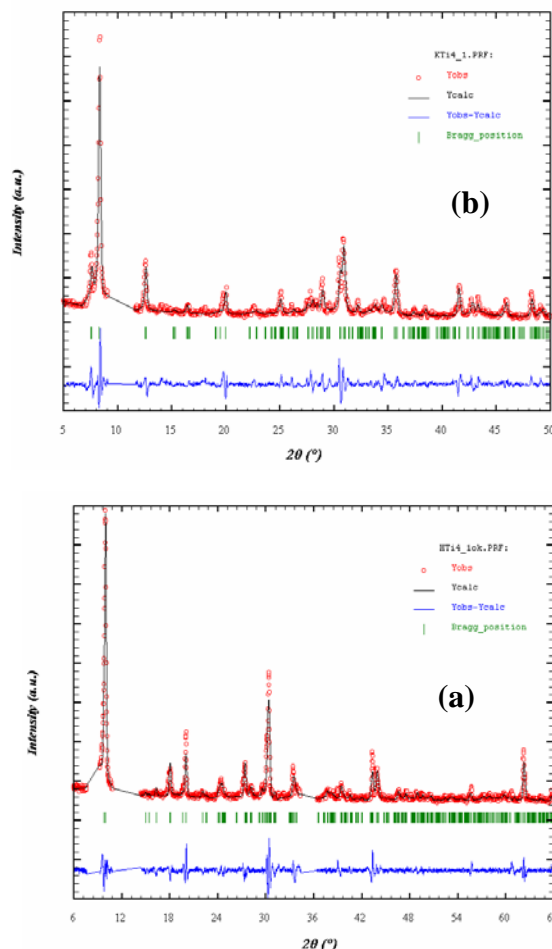
Kalium tetratitanat dihasilkan dari reaksi K_2CO_3 dan TiO_2 dengan metode keramik, seperti pada persamaan reaksi berikut:



Pertukaran kation K^+ dengan H^+ melalui perendaman dalam larutan 1M HCl dihasilkan hidrogen tetratitanat ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$), seperti pada reaksi berikut:



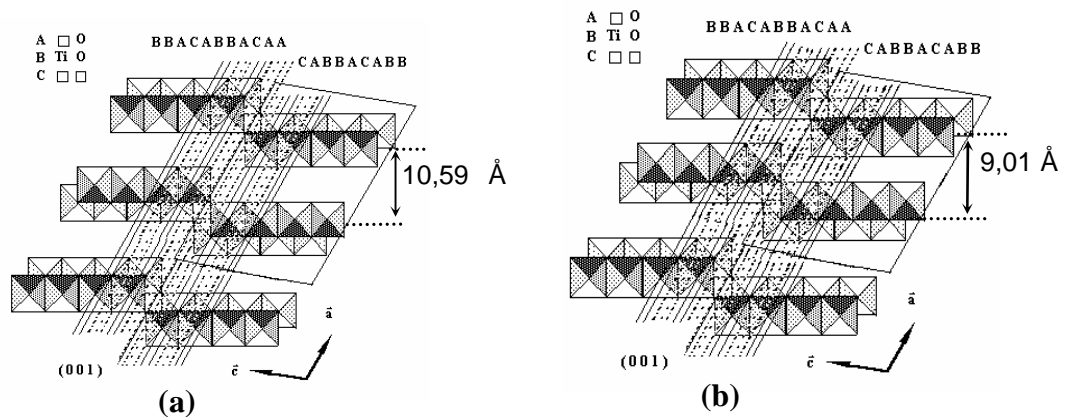
Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua senyawa tersebut berupa powder putih. Struktur kristal kalium tetratitanat dan hidrogen tetratitanat ditentukan parameter kisi-kisinya dengan program Samson. Hasil analisis menunjukkan bahwa kedua kristal memiliki sistem kristal monoklinik dengan kisi Bravais C. Selanjutnya berdasarkan atas parameter kisi dan kisi Bravais tersebut dilakukan penghalusan parameter kisi dengan program U-fit melalui metode *Least-squares Refinement*. Program Fullprof dilakukan untuk menganalisis kalium tetratitanat dan hidrogen tetratitanat



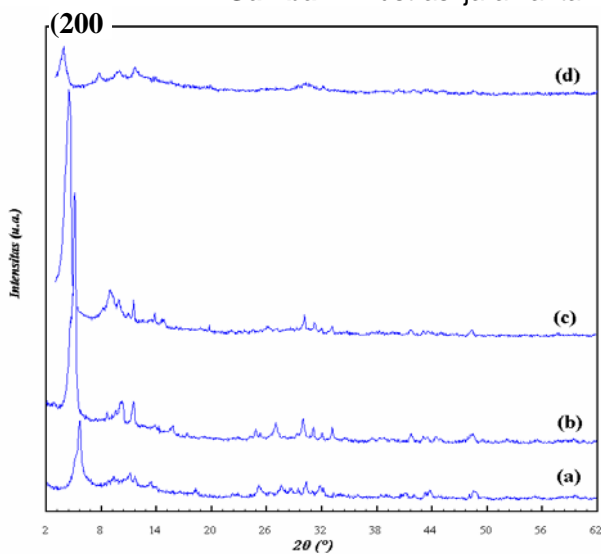
Gambar 1. Pola difraksi sinar-X dan penghalusan *Fullprof Patern Matching* dari senyawa: (a) hidrogen tetratitanat, dan (b) kalium tetratitanat

tersebut melalui *Fullprof Pattern Matching*, seperti pada Gambar 1.

Analisis data difraksi sinar-X dengan program U-fit menunjukkan bahwa kristal kalium tetratitanat memiliki sistem kristal monoklinik, kisi Bravais **C**, dan parameter kisi: $a = 21,970 \text{ \AA}$; $b = 3,737 \text{ \AA}$; $c = 12,114 \text{ \AA}$ dan $\beta = 104,771^\circ$, sedangkan hasil analisis program Fullprof menunjukkan bahwa kristal kalium tetratitanat mengkristal dalam sistem kristal monoklinik dan grup ruang **C2/m**, dengan parameter kisi: $a = 22,085 \text{ \AA}$; $b = 3,831 \text{ \AA}$; $c = 12,104$ dan $\beta = 104,719^\circ$. Sistem kristal, grup ruang dan parameter kisi tersebut di atas identik dengan kristal $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [4]. Penghalusan parameter kisi kristal hidrogen tetratitanat dengan program U-fit menunjukkan bahwa kristal tersebut termasuk dalam sistem kristal monoklinik, kisi Bravais **C**, dan parameter kisi kristal: $a = 19,897 \text{ \AA}$; $b = 3,775 \text{ \AA}$; $c = 11,988 \text{ \AA}$ dan $\beta = 115,991^\circ$, sedangkan dengan program Fullprof membuktikan bahwa kristal hidrogen tetratitanat mengkristal dalam sistem kristal monoklinik dan grup ruang **C2/m**, dengan parameter kisi: $a = 19,701 \text{ \AA}$; $b = 3,747 \text{ \AA}$; $c = 12,085 \text{ \AA}$ dan $\beta =$



Gambar 2. Ilustrasi jarak antar layer: (a). $K_2Ti_4O_9 \cdot 3H_2O$ dan (b). $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$



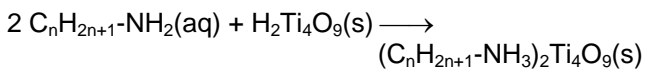
Gambar 3. Pola difraksi sinar-X alkilamonium tetratitanat: (a). propilamonium tetratitanat, (b). butilamonium tetratitanat, (c). amilamonium tetratitanat, dan (d) heksilamonium tetratitanat

115,713°. Kondisi kristalografi ini identik dengan kondisi kristal $(H_2O)Ti_4O_7(OH)_2$ [4].

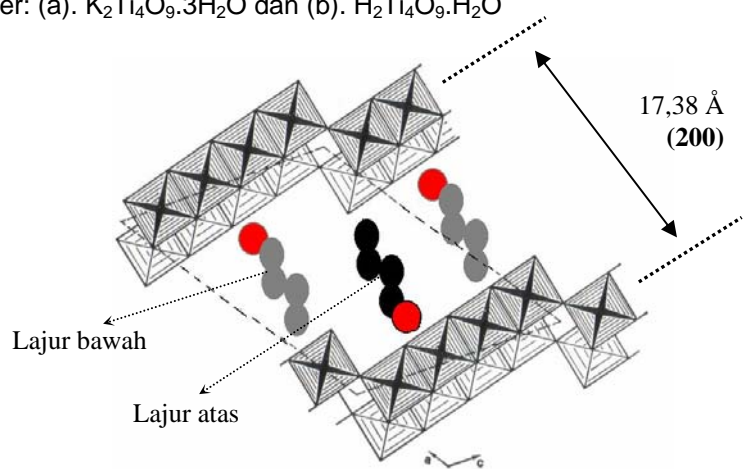
Intensitas pola difraksi sinar-X tertinggi yang merupakan difraksi dari bidang (200) pada kedua senyawa tersebut sangat berbeda. Bidang ini menginformasikan jarak antar lapis pada anion tetratitanat. Gambar 2 menunjukkan ilustrasi jarak antar lapis sebesar 10,59 Å dalam kalium tetratitanat dan 9,01 Å dalam hidrogen tetratitanat.

Sintesis dan struktur kristal lapis alkilamonium tetratitanat

Polarisasi n-alkilamin ke dalam lapis hidrogen tetratitanat berhasil dilakukan melalui reaksi berikut:



Pola difraksi sinar-X alkilamonium tetratitanat pada Gambar 3 menunjukkan bahwa butilamonium tetratitanat dan amilamonium tetratitanat memiliki kristalinitas yang



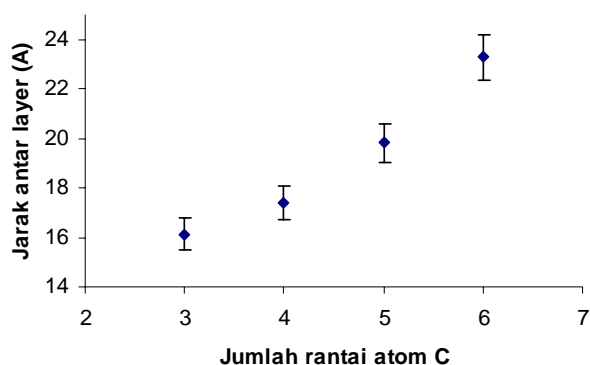
Gambar 4. Ilustrasi jarak antar layer dalam butilamonium tetratitanat dan posisi kation butilamin

Tabel 2. Parameter kisi alkilamonium tetratitanat

n-Alkilamin	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
Propilamin	34,413	3,806	11,332	110,827	1387,27
Butilamin	38,307	3,709	11,931	115,690	1527,59
Amilamin	42,394	4,303	12,986	112,150	2193,96
Heksilamin	50,212	4,049	12,999	114,886	2398,00

tinggi, sedangkan propilamonium tetratitanat dan heksilamonium tetratitanat memiliki kristalinitas rendah. Hal ini dibuktikan adanya intensitas spektra pada 2θ sekitar 3-6° yang tinggi pada butilamonium tetratitanat dan amilamonium tetratitanat, sedangkan intensitas rendah pada propilamonium tetratitanat dan heksilamonium tetratitanat.

Intensitas difraksi sinar-X tertinggi menunjukkan perbedaan untuk keempat senyawa pada difraksi bidang (200). Harga d dari bidang tersebut menunjukkan jarak antar lapis dalam setiap struktur alkilamonium tetratitanat. Parameter kisi dan kisi Bravais pada masing-masing struktur alkilamonium tetratitanat ditentukan dengan program Samson, sedangkan penghalusan parameter kisi dibantu melalui



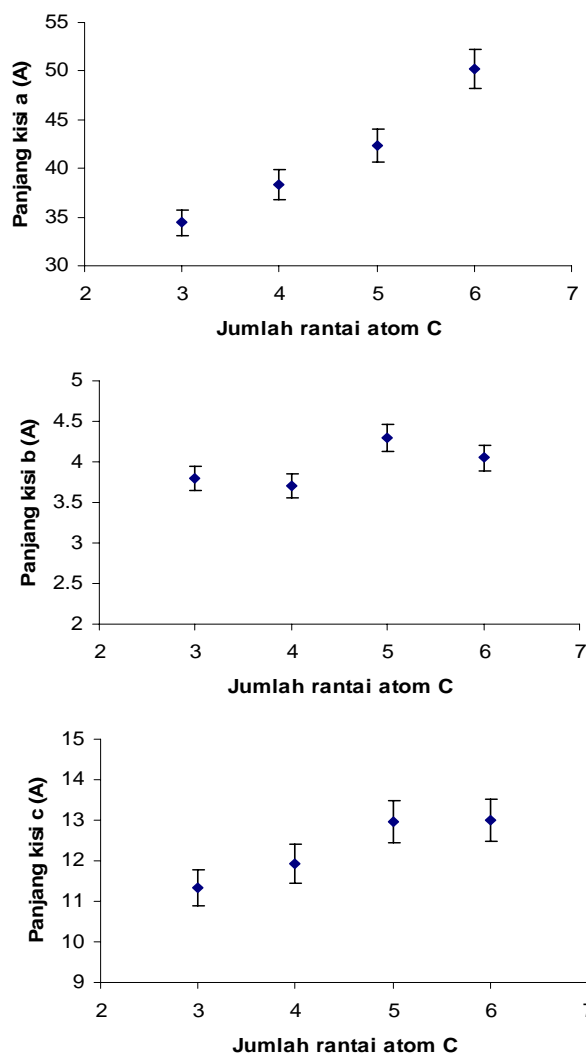
Gambar 5. Hubungan jarak antar layer anion tetratitanat vs jumlah rantai atom C pada *n*-alkilamin

program U-fit. Analisis kristalografi menunjukkan bahwa semua kristal alkilamonium tetratitanat memiliki sistem kristal monoklinik dan kisi Bravais **C**, dengan parameter kisi seperti pada Tabel 2. Gambar 4 menunjukkan ilustrasi jarak antar lapis sebesar 17,49 Å dalam kristal butilamonium tetratitanat. Posisi butilamonium pada antar lapis berada dalam dua posisi atau dua lajur yaitu lajur atas dan bawah, karena posisi inilah merupakan posisi yang memungkinkan dikarenakan faktor sferik yang stabil, sedangkan H₂O dimungkinkan hadir dalam antar lapis tersebut. Air tersebut membentuk ikatan hidrogen dengan kation butilamin, sehingga rumus molekul dari butilamin tetratitanat yaitu (C₄H₁₂N)₂Ti₄O₉.xH₂O. Jarak antar lapis atau jarak antar bidang (200) untuk masing-masing propilamonium tetratitanat, amilamonium tetratitanat dan heksilamonium tetratitanat berturut-turut: 16,11; 19,82 dan 23,28 Å.

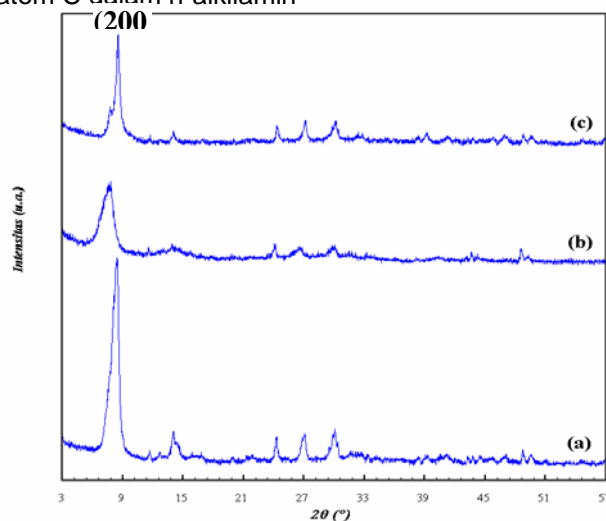
Grafik hubungan antara jumlah rantai atom C terhadap jarak antar lapis dalam senyawa alkilmonium tetratitanat dapat dilihat pada Gambar 5, sedangkan terhadap masing-masing panjang kisi a, b dan c terdapat pada Gambar 6. Identifikasi dari Gambar 6 menunjukkan bahwa panjang kisi b dan c cenderung tetap terhadap pertambahan jumlah atom C pada alkilamin, sebaliknya panjang kisi a mengalami kenaikan yang identik dengan kenaikan jarak antar lapis atau bidang (200) (Gambar 5). Berdasarkan hal tersebut maka disimpulkan bahwa alkilamin terpillar antar lapis sepanjang kisi a.

Polarisasi spesies polikation kromium(III) dalam lapis anion tetratitanat

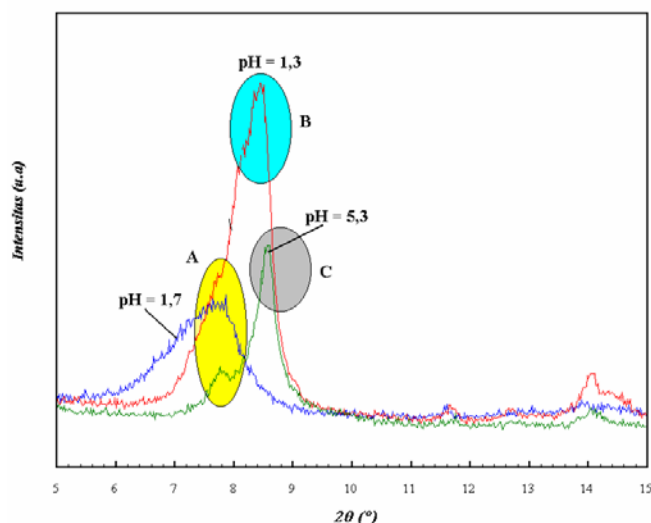
Pola difraksi sinar-X material hasil reaksi butilamin tetratitanat dengan spesies polikation Cr(III) pada pH lingkungan reaksi: 1,3; 1,7 dan 5,3 terdapat pada Gambar 7. Polarisasi spesies polikation kationik Cr(III) ke dalam lapis anionik tetratitanat dilakukan dengan mereaksikan larutan CrCl₃.6H₂O dengan butilamonium tetratitanat dalam pelarut air pada berbagai pH lingkungan reaksi. Serbuk yang dihasilkan menunjukkan pola difraksi seperti tampak pada Gambar 8. Intensitas tertinggi pada pola difraksi sinar-X dalam material hasil



Gambar 6. Hubungan masing-masing panjang kisi a, b dan c dalam kristal alkilamonium tetratitanat vs jumlah atom C dalam *n*-alkilamin



Gambar 7. Pola difraksi sinar-X material hasil polarisasi spesies polikation Cr(III) pada berbagai pH lingkungan reaksi: (a) 1,3; (b) 1,7 dan (c) 5,3



Gambar 8. Pola difraksi sinar-X pada bidang (200) spesies polikation Cr(III) tetratitanat pada berbagai pH lingkungan reaksi dan kehadiran spesies Cr(III): (A). $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (B). $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, dan (C). $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Tabel 3. Jarak antar bidang (200) atau jarak antar layer (Å) pada material Cr(III) tetratitanat

Spesies polikation Cr(III) pada variasi pH		
1,3	1,7	5,3
11,482		11,409
10,512	11,483	10,337

polarisasi spesies polikation Cr(III) ke dalam lapis anionik tetratitanat merupakan difraksi bidang (200). Bidang ini menginterpretasikan jarak antar bidang (200) atau jarak antar lapis, yang besarnya tergantung dari pH lingkungan reaksi, seperti pada Tabel 3.

Spesies polikation Cr(III) yang terlibat dalam polarisasi dengan lapis anionik tetratitanat pada pH = 1,7 (tanpa penambahan HCl atau NaOH) dimungkinkan berupa kation oktahedral $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ yang menghasilkan material dengan jarak antar lapis sebesar 11,483 Å. Penambahan larutan HCl pekat tetes demi tetes hingga pH lingkungan reaksi menjadi 1,3 menghasilkan material dengan jarak antar lapis sebesar 11,482 dan 10,512 Å. Jarak antar lapis sebesar 11,482 Å dimungkinkan terbentuk akibat terpilarnya spesies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, sedangkan 10,512 Å terbentuk akibat terpilarnya spesies $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ yang hadir karena penggantian ligan H_2O dengan ligan Cl^- . Bukti kehadiran spesies ini yaitu adanya penurunan jarak antar lapis karena diameter Cl^- lebih kecil daripada diameter H_2O . Penggantian ligan H_2O oleh anion Cl^- sangat memungkinkan seperti diungkapkan oleh Henry *et al.* [13].

Penambahan NaOH sedikit demi sedikit hingga pH lingkungan reaksi menjadi 5,3 menghasilkan material

dengan jarak antar lapis 11,409 dan 10,337 Å. Fenomena ini membuktikan adanya penggantian ligan H_2O dengan hidroksida (OH^-) membentuk spesies $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ yang dibuktikan terbentuknya jarak antar lapis 10,366 Å, sedangkan 11,725 Å karena adanya spesies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Berdasarkan penjelasan, spesies polikation Cr(III) yang terpillar dalam lapis anionik tetratitanat pada berbagai pH lingkungan reaksi dapat disimpulkan secara lebih lengkap pada Gambar 8. Mayoritas spesies polikation Cr(III) yang terpillar dalam lapis anionik tetratitanat pada pH lingkungan reaksi 1,3 yaitu $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, sedangkan minoritas dalam bentuk spesies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Pada pH = 1,7 terbentuk 1 jenis spesies yaitu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, sedangkan pada pH 5,3 terbentuk spesies mayoritas $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ dan $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ secara minoritas.

Analisis kuantitatif dengan XRF spesies polikation Cr(III) tetratitanat yang dihasilkan pada pH lingkungan reaksi 1,7 diperoleh perbandingan mol Cr : Ti = 1 : 80. Pada pH tersebut spesies Cr(III) yang terpillar yaitu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, maka rumus senyawa tersebut yaitu $([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+})_{0,05} \text{H}_{1,85} \text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

KESIMPULAN

Material yang dihasilkan melalui polarisasi berbagai jenis *n*-alkilamin (*n*-propilamin, *n*-amilamin, dan *n*-heksilamin) pada lapis anion tetratitanat memiliki sistem kristal monoklinik dan kisi Bravais C, serta parameter kisi *a* dan jarak antar lapis semakin panjang seiring pertambahan jumlah atom C pada *n*-alkilamin. Butilamonium tetratitanat dan amilamonium tetratitanat memiliki kristalinitas yang tinggi.

Pada pH lingkungan reaksi 1,3 spesies $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ terpillar dalam lapis anion tetratitanat secara mayoritas, sedangkan minoritas dalam bentuk spesies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Pada pH = 1,7 terpillar satu jenis spesies yaitu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, sedangkan pada pH 5,3 terpillar spesies $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ atau $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ secara mayoritas dan $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ secara minoritas.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Direktorat DP2M, Ditjen Dikti, Depdiknas atas biaya Penelitian Fundamental dengan no. Kontrak: 018/SP3/PP/DP2M/II/2006 tgl. 01 Pebruari 2006.

DAFTAR PUSTAKA

- Ogawa, M. and Kuroda, K., 1995, *Chem. Rev.*, 95, 399.
- Clearfield, A., 1988, *Chem. Rev.*, 88, 125.

3. Dion, M., Piffard, Y. and Tournoux, M., 1978, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 917.
4. Marchand, R., Brohan, L., M'Bedi, R. and Tournoux, M., 1984, *Rev. Chim. Min.*, 21, 476.
5. Jolivet, J. P., 1994, *De la Solution à l'oxide*, Interedition & CNRS, Paris.
6. Chen, Y., Hou, W., Guo, C., Yan, Q. and Chen, Y., 1997, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 359.
7. Hou, W., Yan, Q., and Fu, X., 1994, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1371.
8. Hari Sutrisno, 2003, *JMS FMIPA-ITB*, 8(4), 10.
9. Sazaki, T., Izumi, F and Watanabe, M., 1996, *Chem. Mat.*, 8, 777.
10. Evain, M. and Barbet, J.M., 1992, *Samson vers. 2.0*, IMN-Université de Nantes, Nantes.
11. Evain, M., 1992, *U-fit vers. 1.2*, IMN-Université de Nantes, Nantes.
12. Roisnel, T. and Ridriguez-Carvajal, J., 2001, *WinPLOTR a Graphic Tool for Powder Diffraction*, CNRS-Lab. de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire Université de Rennes, Rennes.
13. Henry, M., Chatry, M., Deville, J., Bonhomme, C. and Taulelle, F., 1991, *Phenomena de Complexation en Milieu Aqueux*, Ecole d'ete Sol-Gel Tome 1. p. 115-143, Oleron.