

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

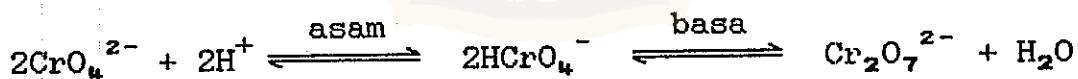
Beberapa teori yang dapat mendukung dalam percobaan ini adalah sebagai berikut :

2.1. KROM ^(3,4,5)

Ion Krom (VI) dalam larutan dapat berada dalam bentuk ion kromat CrO_4^{2-} yang berwarna kuning atau ion dikromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang berwarna merah jingga, keberadaan Krom (VI) dalam larutan sebagai $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ atau sebagai CrO_4^{2-} bergantung pada pH larutan sesuai dengan persamaan reaksi berikut ^(4,5):



atau :



2.2. EKSTRAKSI ^(6,7,8,9)

Ekstraksi merupakan proses pemisahan suatu zat yang terdistribusi dalam dua pelarut yang tidak bercampur, sebagaimana hukum distribusi Nernst (1891) yang menyatakan bahwa jika $[X_1]$ adalah konsentrasi zat

terlarut dalam fasa 1 dan $[X_2]$ adalah konsentrasi zat terlarut dalam fasa 2 maka pada kesetimbangan X_1 , X_2 didapat :

$$K_d = \frac{[X_2]}{[X_1]}$$

K_d adalah koefisien distribusi yang merupakan perbandingan kelarutan dari suatu senyawa terlarut dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur, sehingga pada keadaan kesetimbangan banyaknya zat yang terekstraksi dapat dihitung dari persamaan tersebut di atas.

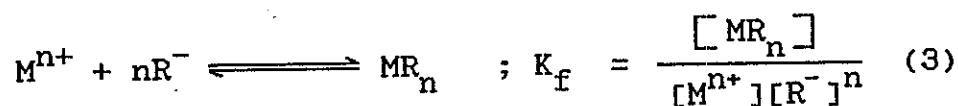
Pembentukan senyawa khelat pada proses ekstraksi terjadi bila ion logam (M^{n+}) dalam fasa air bereaksi dengan ligan khelat (HR) dalam fasa organik. Ligan khelat tersebut terdistribusi di antara ke dua fasa.



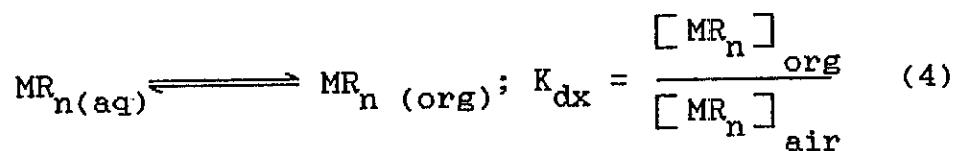
Disosiasi ligan khelat :



Anion khelat dan ion logam (M^{n+}) membentuk khelat yang dapat diekstraksi :



Khelat terdistribusi pada ke dua fasa :



Jika khelat MRn pada fasa organik dan kation logam M^{n+} pada fasa air, maka perbandingan distribusi (D) dapat dievaluasi sebagai berikut :

$$D = \frac{[M]_{\text{org.}}}{[M]_{\text{air}}} = \frac{[MR_n]_{\text{org.}}}{[M^{n+}]_{\text{air}}} \quad (5)$$

Dengan mengkombinasikan persamaan (1) dan (5), didapatkan persamaan sebagai berikut :

$$D = \frac{[MR_n]_{\text{org.}}}{[M^{n+}]_{\text{air}}} = \frac{K_f^n K_a^n K_{dx}}{K_{dr}^n} \times \frac{[HR]_{\text{org.}}^n}{[H^+]^n}$$

dimana, K_f = konstanta pembentukan kompleks logam

K_a = konstanta disosiasi asam

K_{dx} = koefisien distribusi kompleks

K_{dr} = koefisien distribusi dari ligan (HR)

Proses ekstraksi kation-kation logam dalam larutan dapat terjadi melalui tahapan sebagai berikut :

1. Pembentukan kompleks tidak bermuatan.

Kation-kation logam merupakan unsur anorganik, agar dapat diekstraksi menggunakan pelarut organik harus dikomplekskan sebagai senyawa yang tidak bermuatan.

Kompleks tidak bermuatan dapat dibentuk melalui proses pembentukan khelat. Anion khelat akan terkoordinasi oleh kation-kation logam membentuk senyawa khelat yang tidak bermuatan sehingga dapat diekstrak dalam fasa organik ⁽⁶⁾.

2. Distribusi dari kompleks khelat ke dalam fasa organik.

Distribusi kompleks khelat yang terbentuk dalam fasa organik dipengaruhi antara lain oleh jenis pelarut yang digunakan dan sistem khelat yang tidak larut dalam air. Senyawa khelat yang terekstraksi bersifat netral dan kurang larut pada fasa air, sesuai dengan kaidah "*like dissolves like*" ⁽⁶⁾.

Ekstraksi bertahap merupakan cara ekstraksi yang paling sederhana, caranya dengan menambahkan pelarut pengekstraksi yang tidak tercampur dengan pelarut. Mula-mula dilakukan pengocokan sehingga terjadi kesetimbangan konsentrasi zat terlarut dalam ke dua larutan, kemudian didiamkan dan dipisahkan.

Jika V mL larutan (fasa 1) mengandung W gram zat terlarut diekstraksi dengan S mL pelarut lain (fasa 2) yang tidak saling bercampur dengan fasa 1 maka setelah kesetimbangan didapatkan W_1 , yaitu berat zat terlarut yang tersisa pada fasa 1 (tidak terekstraksi) sehingga diperoleh ^(6,7,8):

$$- \text{ konsentrasi pada fasa 1} = \frac{W_1}{V} \text{ g/mL} = C_1 \quad (\text{i})$$

$$- \text{ konsentrasi pada fasa 2} = \frac{(W-W_1)}{S} \text{ g/mL} = C_2 \quad (\text{ii})$$

Perbandingan distribusi (D) = C_2/C_1

$$D = \frac{C_2}{C_1} = \frac{(W-W_1)/S}{W_1/V} \quad (\text{iii})$$

$$W_1 = W \left(\frac{V}{D S + V} \right) \quad (\text{iv})$$

dari fasa 1 dilakukan ekstraksi dengan pelarut S mL. W_2 yaitu zat yang tidak terekstraksi (tersisa pada fasa 1).

$$W_2 = W_1 \left(\frac{V}{D S + V} \right) \quad (\text{v})$$

$$W_2 = W \left(\frac{V}{D S + V} \right) \left(\frac{V}{D S + V} \right) \quad (\text{vi})$$

$$= W \left(\frac{V}{D S + V} \right)^2 \quad (\text{vii})$$

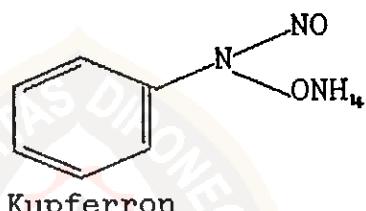
untuk n kali ekstraksi akan diperoleh :

$$W_n = W \left(\frac{V}{D S + V} \right)^n \quad (\text{viii})$$

Dari persamaan terlihat bahwa ekstraksi sempurna jika S kecil dan n besar. Jadi hasil yang baik diperoleh dengan jumlah pengulangan ekstraksi yang relatif besar dengan jumlah pelarut yang kecil ^(6,7,8).

2.3. KUPFERRON ^(3,4,10,11)

Kupferron (Ammonium N-nitroso phenylhydroxyl-amine), $\text{NH}_4^+ \text{ON}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5^-$, mempunyai sifat-sifat sebagai kristal putih susu dengan titik leleh $163-164^\circ\text{C}$, larut dalam air dan alkohol. Kupferron banyak digunakan untuk mengikat ion-ion logam tertentu seperti ion logam tembaga, besi dan vanadium dalam proses pemisahan⁽¹⁰⁾. Kerja kupferron sebagai peng kompleks dalam proses pemisahan pada pH larutan kurang dari dua⁽¹¹⁾. Kupferron mempunyai rumus sebagai berikut :



di dalam air akan terdisosiasi menjadi :

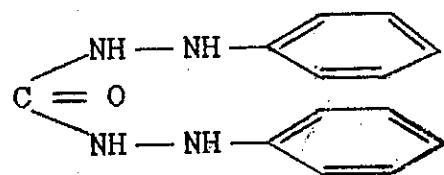


2.4. DIFENILKARBASIDA ^(3,4,7,10,11,12)

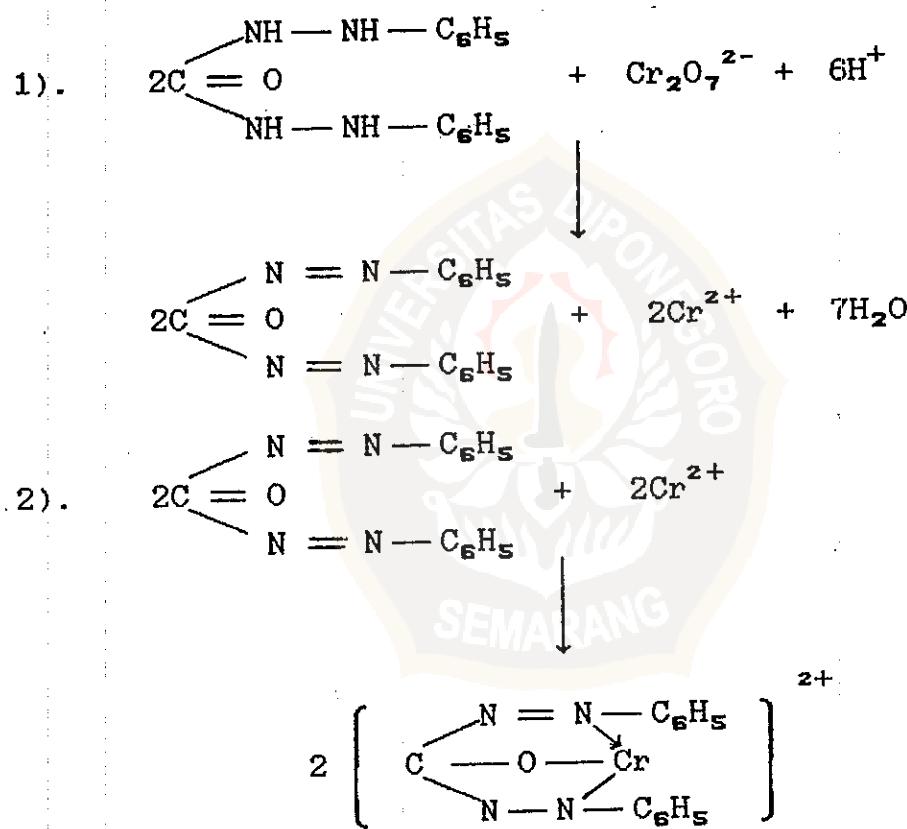
Analisa Krom (VI) menggunakan difenilkarbasida merupakan reaksi yang spesifik membentuk kompleks berwarna ungu dalam larutan asam ($\text{pH} = 1,0 \pm 0,3$)⁽¹²⁾.

Difenilkarbasida, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NNH})_2\text{CO}$, mempunyai sifat-sifat sebagai kristal putih yang tidak larut dalam air, tetapi larut dalam alkohol dan aseton, mempunyai titik

leleh 173°C. Rumus difenilkarbidasida dapat digambarkan sebagai berikut :



Reaksi antara difenilkarbidasida dengan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ adalah sebagai berikut ^(3,4):



2.5. SPEKTROFOTOMETRI UV - Vis ^(7,12,13,14)

Metoda analisis spektrofotometri UV-Vis telah banyak digunakan untuk analisis molekul-molekul

anorganik dan organik. Salah satu keuntungan metoda tersebut adalah mampu mendeteksi sampel analit dalam range konsentrasi yang kecil.

Spektrofotometri sinar UV-Vis merupakan metoda analisis berdasarkan besarnya energi dan intensitas sinar yang diserap oleh molekul. Besarnya energi sinar yang diserap oleh molekul digunakan sebagai dasar untuk analisis kualitatif, sedangkan besarnya intensitas sinar yang diserap merupakan dasar untuk analisis kuantitatif yang dinyatakan dalam persamaan Bourger-Lambert-Beer berikut :

$$A = a b c$$

A adalah absorbansi, a serapan spesifik, b tebal media serapan dan c konsentrasi molekul ⁽⁷⁾.