

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Perak

Massa molekul relatif : 107,868 gram/mol

Nomor atom : 47

Valensi : 1 dan 2

Titik leleh : 960,5 °C

Titik didih : ~ 2000 °C

d^{15} : 10,49 gram/mL^[3].

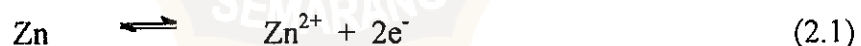
Keberadaan perak pada kerak bumi yaitu 0,1 ppm juga terdapat di air laut sebanyak 0,01 ppm, ditemukan bebas atau bersama dengan tembaga, emas dan timah. Logam perak berwarna putih dan mempunyai struktur kubus *face-centered*, lebih lunak dibanding logam lain kecuali emas dan merupakan konduktor panas dan listrik yang baik. Perak tidak bereaksi dengan air dan oksigen di udara, dihitamkan oleh ozon, H₂S dan sulfur, inert terhadap kebanyakan asam, reaktif terhadap semua asam nitrit, asam sulfat pekat panas, dan bereaksi lemah dengan HCl. Perak larut dalam leburan alkali hidroksida di udara, dalam leburan peroksida alkali, dan dalam sianida alkali di udara. Kebanyakan garam perak sensitif terhadap cahaya^[3,4].

Keberadaan perak dalam jumlah tertentu dapat menyebabkan toksisitas terutama terhadap manusia. Meskipun keberadaan perak dalam air alam relatif jarang, perak dalam jumlah 0,3 mg/L telah ditemukan dalam beberapa air permukaan di Amerika Serikat. Banyak garam perak seperti AgCl dan Ag₂S

sangat tidak larut, maka bisa dikatakan perak mempunyai kelarutan yang rendah dalam air. Perak nitrat, garam perak paling umum yang larut, dapat menjadi sumber industri yang berpengaruh terhadap keberadaan perak dalam air limbah. Fotografi dan industri elektroplating memberikan kontribusi limbah perak paling banyak^[1].

2.2 Elektrolisis Internal

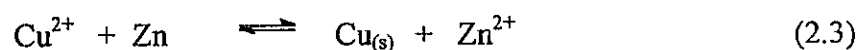
Metoda elektrolisis internal memungkinkan untuk melakukan elektrolisis larutan dengan elektroda tercelup menyusun sebuah sel Galvani yang menghasilkan arusnya sendiri, arus ini mengakibatkan pengendapan elektrolitik kation pada katoda. Metoda elektrolisis internal dapat digunakan misalnya untuk pengendapan logam tembaga. Metoda elektrolisis internal dapat digambarkan sebagai berikut, elektroda, yang terdiri dari ram kawat platina dan plat seng, dicelupkan kedalam larutan CuSO_4 dalam beaker kemudian elektroda dihubungkan dengan kawat tembaga. Sistem yang diperoleh adalah sel Galvani, logam Zn menghasilkan elektron dan masuk ke dalam larutan dalam bentuk ion-ion Zn^{2+} .



Elektron yang dihasilkan bergerak melalui kawat menuju elektroda platina dan ditransfer ke ion-ion Cu^{2+} , yang direduksi menjadi logam Cu dan mengendap di elektroda platina.



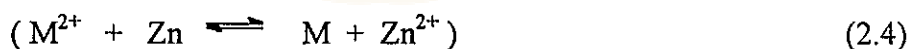
Dari kedua persamaan maka:



ion Cu^{2+} direduksi oleh logam Zn selama sel bekerja. Logam lain, misalnya Al, Fe, Pb, dan lain-lain, dapat digunakan sebagai anoda menggantikan Zn. Namun, logam tersebut potensial oksidasinya harus lebih rendah (lebih negatif) daripada logam yang akan diendapkan (Cu). Suatu hal yang mungkin, dengan memilih anoda yang cocok dengan menggunakan garam yang berbeda (sederhana dan kompleks) dan mengatur medium, untuk mencapai pemisahan logam yang sangat tajam bahkan bila potensial oksidasi mereka dekat satu sama lain^[2].

Elektrolisis Internal dapat digunakan untuk elektroanalisis dengan menggunakan sebuah anoda yang mudah diserang dan sebuah kawat yang menghubungkan antara katoda dan anoda, sehingga proses elektrolisis berjalan spontan tanpa menggunakan tegangan luar. Elektrolisis internal dapat juga didefinisikan sebagai analisis elektrogravimetri spontan. Metoda tersebut khusus digunakan pada elektroanalisis dengan kontrol potensial menggunakan katoda platina. Aplikasi dari metoda elektrolisis internal hanya terbatas untuk penentuan dalam jumlah yang kecil (≤ 25 mg) jika waktu elektrolisis tidak terlalu lama.

Sebuah sel elektrolisis internal yang terdiri dari katoda platina, ion logam M^{2+} direduksi menjadi logam, dan anoda seng mengalami oksidasi.



katoda akan menjadi elektroda positif karena sel berjalan dengan spontan.

Potensial reversibel Galvani pada arus nol adalah:

$$E = E^{\circ}_{\text{M}^{2+},\text{M}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+},\text{Zn}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{M}^{2+}]} \quad (2.5)$$

Ketika proses berlangsung, konsentrasi ion seng bertambah, sementara konsentrasi ion M^{2+} berkurang, dan menyebabkan potensial sel menurun. Potensial sel Galvani keseluruhan berubah menjadi hambatan R , yang akan mengurangi arus yang mengalir melalui sel.

$$iR = E_{M^{2+},M}^{\circ} - E_{Zn^{2+},Zn}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]^{\circ}}{[M^{2+}]^{\circ}} \quad (2.6)$$

dengan $[Zn^{2+}]^{\circ}$ dan $[M^{2+}]^{\circ}$ adalah konsentrasi ion logam pada permukaan elektroda. Selama proses berlangsung, perbandingan $\frac{[Zn^{2+}]^{\circ}}{[M^{2+}]^{\circ}}$ meningkat dengan cepat karena pengurangan pada $[M^{2+}]^{\circ}$, karena $[Zn^{2+}]$ besar dan relatif konstan maka menyebabkan potensial sel galvani dan arus berkurang. Jika potensial anoda lebih kecil dari potensial (termasuk overvoltase) yang dibutuhkan untuk mereduksi ion hidrogen pada logam M , potensial sel dan arus akan berkurang mendekati nol. Seleksi anoda untuk pemisahan khusus dengan elektrolisis internal dapat dilakukan dengan mengetahui potensial reversibel (relatif terhadap *Normal Hydrogen Electrode*) dari berbagai ion logam-pasangan logam sebagai fungsi dari logaritma pM negatif dari aktifitas ion logam (atau konsentrasi).

Secara umum, karena potensial pendorong yang kecil, waktu yang dibutuhkan untuk mengendapkan logam lebih lama semakin dekat potensial logam terhadap anodanya. Untuk alasan ini, prosedur elektrolisis internal kurang efisien untuk pemisahan daripada elektrolisis dengan kontrol potensial dari luar, dan kegunaannya pada pemisahan biasanya terbatas untuk sejumlah kecil endapan logam. Pada elektrolisis internal daya dorong adalah gaya gerak listrik galvani

dari sel, yang biasanya jauh lebih kecil dari 1 Volt, oleh karena itu untuk melakukan pengendapan yang sempurna selama waktu yang efektif, sel harus dirancang untuk mempunyai hambatan minimum. Hal tersebut dilakukan dengan menggunakan elektroda dengan luas permukaan yang besar, konsentrasi garam yang tinggi dalam anolit dan katolit, penggunaan diafragma berporos yang memisahkan katolit dan anolit dengan hambatan paling kecil dan jika kondisi mengizinkan, kenaikan suhu akan menurunkan hambatan. Penerapan dari elektrolisis internal dapat ditemukan pada penentuan logam murni dari paduannya, antara lain:

- a. Hg dalam tembaga dan kuningan.
- b. Cu dalam Pb dan baja.
- c. Pb dan Cu dalam seng^[6].

2.3 Pengendapan Logam–Logam Runut pada Elektroda Padat

Efisiensi elektrodeposisi logam-logam runut sebagai teknik prekonsentrasi untuk analisis dipengaruhi oleh keberadaan agen pengoksidasi dalam larutan dan beberapa faktor seperti pH larutan, potensial pengendapan, ukuran elektroda, sifat elektroda dan pengadukan. Pada banyak kasus prekonsentrasi elektrolitik pada elektroda kecil (ukuran diameter milimeter), waktu elektrolisis yang dibutuhkan tidak lebih dari 1 jam^[7].

2.4 Atomic Absorption Spectrofotometry (AAS)

Metoda AAS^[8] berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Misalkan natrium menyerap pada 589 nm, uranium pada 358,5 nm,

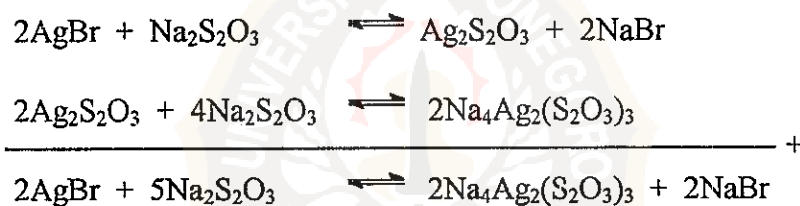
kalium pada 765,5 nm, dan perak^[9] pada 328,1 nm. Cahaya pada panjang gelombang tersebut mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, suatu atom pada keadaan dasar dinaikkan tingkat energinya ke tingkat eksitasi.

Teknik AAS lebih disukai dalam analisis. Ini disebabkan karena kecepatan analisis, ketelitiannya sampai tingkat runtu, dan tidak memerlukan pemisahan pendahuluan. Kelebihan kedua adalah kemungkinannya untuk menentukan konsentrasi semua unsur pada konsentrasi runtu. Ketiga, sebelum pengukuran tidak selalu perlu memisahkan unsur yang ditentukan karena kemungkinan penentuan satu unsur dengan kehadiran unsur lain dapat dilakukan asalkan lampu katoda berongga yang diperlukan tersedia.

2.5 Proses Fotografi^[10]

Untuk merekam gambar biasanya digunakan kamera film atau plat dari selulosa asetat atau polyester yang dilapisi dengan emulsi kristal perak halida yang peka cahaya. Pada pencahayaan film atau plat negatif akan terjadi penyerapan cahaya dan terbentuk bayangan yang belum tampak. Untuk mencegah terjadinya peruraian emulsi perak halida yang tidak terkena cahaya maka film atau plat negatif perlu direndam dalam larutan developer. Bahan developer merupakan zat pereduksi yang mampu mereduksi lebih cepat ion-ion halida yang kena cahaya. Umumnya larutan developer mengandung bahan pereduksi organik misalnya polyhidroksi, amino hidroksi atau turunan polyamin, bahan pengawet untuk melindungi developer dari oksidasi udara, misalnya Na-sulfit atau

Na-metabisulfit, accelerator untuk menambah alkalinitas dan aktifitas bahan pereduksinya misalnya Na-karbonat atau kalium karbonat dan restariner yaitu kalium bromida. Setelah proses pencelupan kemudian film atau plat dibilas dalam larutan asam lemah (asam asetat 5 %), selanjutnya dimasukkan ke proses fiksasi yang fungsinya untuk mengubah Ag-halida yang tidak membentuk bayangan menjadi senyawa kompleks yang larut dan dapat terlepas dari lapisan gelatin film tanpa mempengaruhi emulsi perak yang membentuk bayangan atau gambar. Dari proses fiksasi, film atau plat dicuci untuk menghilangkan bahan-bahan kimia larutan fixer dan garam perak kompleks yang masih menempel pada film atau plat karena ini akan merusak bayangan yang terbentuk menjadi berwarna kekuningan atau kecoklatan dari Ag-sulfida.



Kompleks perak tiosulfat ($\text{Na}_4\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$) yang tertinggal di film atau plat lama-lama akan terdekomposisi menjadi Ag-sulfida yang akan merusak warna seluruh film menjadi kekuningan. Pada proses fiksasi dihasilkan limbah yang mengandung senyawa kompleks perak tiosulfat.