

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Perak Ionik(I)

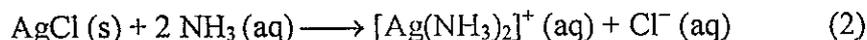
Perak diperoleh dari hasil pelelehan, pemurnian logam serta dari bijih. Pada umumnya ditemukan bersama-sama dengan Pb, Co, Ni, dan Au sebagai logam alam atau sebagai endapan mineral. Perak memiliki nomor atom 47, massa atom 107,880 g/mol dan densitas 10,5 g/mL. Titik leleh perak pada 961 °C dengan titik didih adalah 1955 °C (Anil, 1970).

Perak tidak larut dalam larutan asam-asam encer seperti asam klorida encer, asam sulfat encer maupun asam nitrat encer. Namun dalam larutan asam nitrat yang lebih pekat dan asam sulfat pekat panas, perak melarut membentuk ion monovalen yang tak berwarna. Pengolahan perak dengan asam nitrat kuat membentuk larutan yang tidak berwarna, AgNO<sub>3</sub> (Vogel, 1990).

Pengolahan larutan AgNO<sub>3</sub> dengan larutan yang mengandung ion-ion halida seperti Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, atau I<sup>-</sup> membentuk garam perak halida (AgCl, AgBr, AgI). Halida-halida perak tersebut peka terhadap cahaya, karenanya dipergunakan secara luas dalam bidang fotografi (Anil, 1970). Garam perak klorida terbentuk melalui persamaan reaksi berikut (Vogel, 1990)

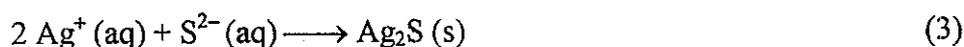


Garam tersebut larut dalam larutan amonium hidroksida berlebih membentuk ion kompleks perak diamina.

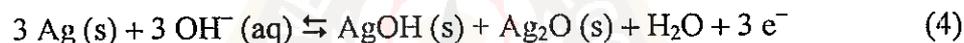


Asam nitrat encer dan asam klorida dapat menetralkan kelebihan amonia dan memunculkan endapan AgCl kembali.

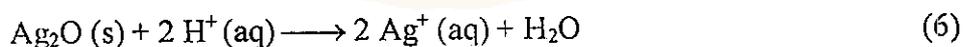
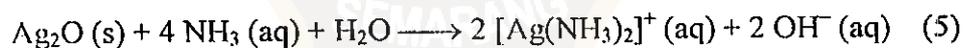
Perak ionik(I)  $\text{Ag}^+$  juga bereaksi dengan ion sulfida dalam suasana netral maupun asam membentuk endapan hitam perak sulfida.



Pada keadaan basa, larutan mengandung lebih banyak ion  $\text{OH}^-$  yang memungkinkan terbentuknya AgOH yang berwarna putih dan  $\text{Ag}_2\text{O}$  berwarna coklat melalui reaksi berikut (Rahmanto, dkk, 2000).



Endapan  $\text{Ag}_2\text{O}$  tersebut larut dalam larutan amonia (5) dan dalam asam nitrat (6) (Vogel, 1990).



Identitas endapan perak yang mungkin terbentuk dari hasil elektrolisis perak ionik(I)  $\text{Ag}^+$  dengan variasi pH diungkapkan melalui Tabel 1 (Rahmanto, dkk, 2002).

Tabel 1. Endapan senyawa perak yang mungkin terbentuk

Senyawa	Warna
AgO	Hitam
AgOH	Putih
Ag <sub>2</sub> O	Coklat
AgCl	Putih
Ag <sub>2</sub> S	Hitam

## 2.2 Kompleks Perak Diamina, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Vogel menerangkan bahwa suatu ion (atau molekul) kompleks terdiri dari satu atom (ion) pusat dan sejumlah ligan yang terikat pada atom atau ion pusat tersebut. Banyaknya ligan yang dapat membentuk kompleks dengan satu atom pusat ditunjukkan dengan bilangan koordinasi. Ion Ag<sup>+</sup> sebagai ion pusat memiliki bilangan koordinasi dua sehingga dapat ditempati oleh dua ligan monodentat seperti molekul anorganik sederhana, NH<sub>3</sub>. Tiap molekul NH<sub>3</sub> masing-masing menempati satu ruang yang tersedia sekitar ion pusat Ag<sup>+</sup> (Vogel, 1990). Perak(I) membentuk senyawa kompleks linear dengan dua ikatan kovalen koordinasi yang antara lain dengan ligan amina, sianida, nitril, dan halida (Haris, 2000).

Muatan suatu ion kompleks merupakan jumlah muatan ion-ion yang membentuk kompleks itu. Molekul amonia merupakan molekul netral, maka muatan pada ion kompleks tetap sama seperti pada muatan atom pusatnya.

Saat kompleks terbentuk maka terjadilah kenaikan kelarutan, banyak endapan dapat larut melalui pembentukan kompleks. Seperti halnya endapan putih perak klorida larut dalam larutan amonia berlebih membentuk kompleks perak(I) diamina sesuai dengan reaksi (2). Menurut Vogel, 1990, ion-ion kompleks amina

dapat dibentuk jika ke dalam larutan ion-ion logam tertentu seperti Ag, Cu, dan Co ditambahkan larutan amonia berlebihan.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	diaminaargentat(I)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	tetraaminakuprat(II)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	heksaaminakobaltat(III)

Ion-ion kompleks tersebut hanya dapat terbentuk pada pH tinggi yaitu di atas pH = 8, sedangkan penambahan asam dapat menguraikannya kembali.

Stabilitas kompleks dapat dinyatakan dengan beberapa cara, salah satunya adalah dengan menerapkan hukum kegiatan massa pada disosiasi kompleks perak diamina.



Maka tetapan disosiasi atau tetapan ketidakstabilan dapat dinyatakan dengan

$$K_{\text{ins}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} \quad (i)$$

$[\text{Ag}^+]$  adalah konsentrasi ion perak(I),  $[\text{NH}_3]$  adalah konsentrasi larutan amonia yang ditambahkan dan  $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$  adalah konsentrasi larutan senyawa kompleks perak diamina. Tetapan ketidakstabilan ( $K_{\text{ins}}$ ) untuk kompleks perak diamina pada temperatur kamar bernilai  $9,9 \cdot 10^{-8}$ . Tabel 2 berikut memperlihatkan harga tetapan ketidakstabilan untuk beberapa ion kompleks perak(I).

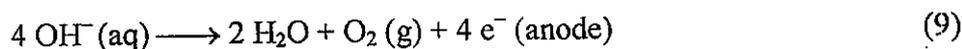
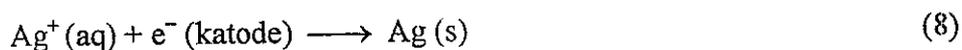
Tabel 2. Tetapan Ketidakstabilan Ion-ion Kompleks Perak(I)

Ion Kompleks	Tetapan Ketidakstabilan
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$	$9,9 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{EDTA})]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{EDTA}^{4-}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 (\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$

Semakin kecil nilai tetapan ketidakstabilan maka semakin stabil kompleks, dan sebaliknya, semakin besar nilai tetapan ketidakstabilan maka kompleks semakin tidak stabil (Vogel, 1990).

### 2.3 Elektrolisis Larutan Perak(I)

Pada elektrolisis perak diharapkan bahwa ion-ion perak(I) tereduksi dan terendapkan sebagai logam perak di katode. Pengendapan logam Ag dengan proses reduksi Ag(I) dapat dilakukan melalui elektrolisis di bawah potensial listrik eksternal yang tepat (Rahmanto, dkk, 2002) melalui Reaksi (8). Keseimbangan sistem dipertahankan dengan reaksi oksidasi yang terjadi pada anode. Elektrolisis yang berlangsung pada larutan yang bersifat basa, ion  $\text{OH}^-$  dioksidasi menghasilkan  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{O}_2$  (Widianto, 1999) melalui Reaksi (9).



Potensial pengendapan standar untuk logam perak,  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  sebesar 0,7991 volt. Apabila potensial listrik eksternal dipertinggi sehingga melebihi harga potensial sel pengendapan Ag, dikhawatirkan terjadi pengendapan logam

lain yang harga potensial sel pengendapannya lebih tinggi dari potensial sel pengendapan Ag (Rahmanto, dkk, 2002). Secara teoritis apabila potensial listrik eksternal/potensial terpasang ( $E_{app}$ ) adalah sama dengan potensial sel maka tidak ada arus yang mengalir ke dalam sel elektrolisis. Elektrolisis dapat terjadi apabila potensial terpasang memiliki harga lebih besar dari potensial sel. Potensial yang merupakan batas untuk harga potensial terpasang lebih besar dari nilai potensial sel dinamakan potensial dekomposisi (Haris, 2000).

Widianto, 1999, menjelaskan bahwa pengendapan perak diatur oleh hukum Faraday, yang ditunjukkan oleh hubungan antara jumlah listrik yang digunakan dengan berat endapan yang dihasilkan. Berat suatu zat yang dibebaskan atau diendapkan pada elektrode (W) sebanding dengan muatan listrik yaitu banyaknya coulomb (Q) yang melalui elektrolit. Muatan sebesar 96500 C menyebabkan perubahan kimia zat sebesar satu ekuivalen. Kuat arus listrik (i) sebesar satu ampere menyatakan perpindahan muatan (Q) sebesar satu coulomb perdetik.

$$i = \frac{Q}{t} \quad (ii)$$

dengan t adalah waktu (detik) sedangkan kuantitas endapan di katode, menurut Faraday adalah:

$$W = e i t \quad (iii)$$

untuk Ag(I) dengan  $A_r = 107,9$  g/mol maka besar  $e = 1,1180 \times 10^{-3}$  g/C (Rahmanto, dkk, 2002).

Penerapan hukum Faraday pada proses elektrolisis dapat diketahui melalui hubungan antara berat endapan  $W$  dengan kuat arus  $i$ , waktu elektrolisis  $t$  serta voltase yang digunakan  $E$ . Hubungan berat endapan hasil elektrolisis terhadap kuat arus listrik yang dialirkan ke dalam sel melalui persamaan Faraday (iii) adalah linear.

$$W_{\text{obs}} = e i t = f(i) \quad (\text{iv})$$

Rentang waktu elektrolisis juga ikut menentukan besar kuantitas endapan yang diperoleh. Dengan menggunakan hukum yang sama, Faraday, berat endapan hasil elektrolisis merupakan fungsi linear dari waktu elektrolisis.

$$W_{\text{obs}} = e i t = f(t) \quad (\text{v})$$

Elektrolisis yang berjalan semakin lama, sebanding dengan endapan yang semakin banyak. Namun mungkin saja terjadi ketidaksempurnaan pelaksanaan eksperimen. Elektrolisis yang lebih lama justru menghasilkan efisiensi rendah. Hal ini akibat dari penutupan anode oleh gelembung-gelembung gas oksigen sesuai Pers. (9) yang semakin banyak jika waktu elektrolisis semakin lama. Kontak antarmuka anode dengan elektrolit menjadi terhalang mengakibatkan hambatan listrik meningkat sehingga akan menambah hambatan terhadap arus muatan. Dengan menurunnya kuat arus maka pengendapan perak pada katode berkurang.

Kuat arus listrik yang mengalir melalui sel elektrolisis sebanding langsung dan bervariasi linear terhadap potensial listrik eksternal yang diberikan ( $E_{\text{app}}$ ),

melalui persamaan  $i = E_{app}/R$ . Bila persamaan Faraday (iii) ditransformasikan ke pertautan  $W-E_{app}$ , maka persamaan berikut dapat diperoleh

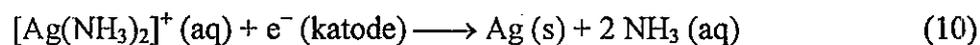
$$W_{obs} = e t E_{app}/R \quad (vi)$$

$$W_{obs} = (et/R) E_{app} = f(E_{app}) \quad (vii)$$

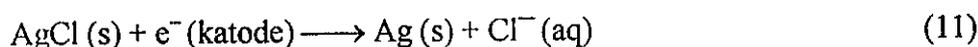
Dari persamaan tersebut menunjukkan bahwa berat endapan perak hasil elektrolisis memiliki hubungan linear dengan potensial eksternal. Semestinya tidak demikian. Variasi kuat arus terhadap berat endapan perak pada katode memang linear, namun tidak selalu demikian dengan potensial eksternal. Jika resistansi  $R$  konstan, maka linearitas  $W-i$  juga berlaku untuk  $W-E_{app}$  (Rahmanto, dkk, 2002).

#### 2.4 Elektrolisis Larutan senyawa kompleks Perak Diamina

Elektrolit dengan komposisi  $AgCl-NH_4OH(aq)$  merupakan larutan senyawa kompleks perak diamina,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ , diusulkan sebagai sistem baru pengendapan perak. Larutan senyawa kompleks perak diamina dihasilkan dengan melarutkan endapan  $AgCl (s)$  dalam larutan amonium hidroksida berlebih, sesuai dengan persamaan Reaksi (2). Sebagai kompleks kationik tersebut, ion  $Ag^+ (aq)$  dihipotesiskan dapat mengendap dengan baik menjadi logam  $Ag (s)$  menurut persamaan reaksi elektrolisis



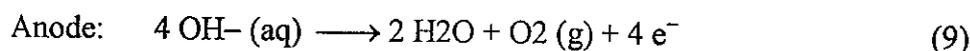
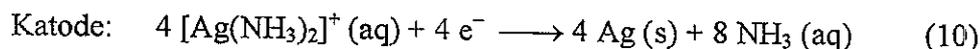
Nilai potensial reduksi standar,  $E^\circ$  untuk Reaksi (10) belum didapatkan melalui penelusuran literatur. Namun Clark, ---, menyatakan bahwa pada elektrolisis pengendapan perak, digunakan voltase yang tidak melebihi 1,3 volt, sedangkan menurut Rieger, 1994, untuk reaksi reduksi (8) potensial reduksi standar  $E^\circ$  bernilai 0,7991 volt. Sementara itu, reduksi langsung terhadap  $\text{AgCl (s)}$  menjadi  $\text{Ag (s)}$  tanpa melarutkannya terlebih dahulu ke dalam larutan amoniak dengan reaksi



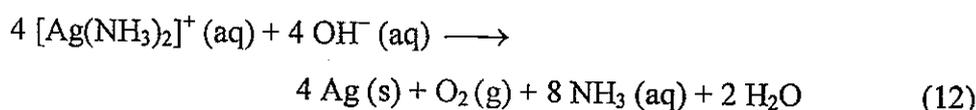
memiliki potensial reduksi standar sebesar 0,2223 volt, lebih rendah dari potensial reduksi untuk Reaksi (8). Data ini menyiratkan bahwa pengendapan perak melalui reaksi reduksi (8) lebih mudah dilakukan dibandingkan menurut Reaksi (11).

Telah dibuktikan bahwa pemilihan ligan pengompleks yang tepat sangat membantu proses elektrolisis pengendapan ion-ion logam. Selain itu, diperlihatkan pula bukti, bahwa peran ligan  $\text{NH}_3$  dalam proses pengendapan ion  $\text{Zn}^{2+}$  ternyata cukup besar. Ligan amoniak tersebut membuat pengendapan  $\text{ZnS}$  menjadi lebih mudah dan menghasilkan produk yang baik. Berdasarkan informasi tersebut, diharapkan pada Reaksi (10) dapat berlangsung dengan mudah dan memberikan hasil yang memuaskan (Rahmanto, dkk, 2002).

Reaksi yang terjadi selama proses elektrolisis larutan perak diamina melalui Reaksi sel (9), (10), dan (12).



Reaksi keseluruhannya adalah



## 2.5 Sel Elektrolisis

Reaksi kimia di dalam sel elektrolisis melibatkan reaksi oksidasi-reduksi ion. Reaksi tersebut dapat berjalan karena adanya pergerakan ion-ion di dalam larutan ke permukaan elektrode akibat terinduksi oleh muatan elektrode (Widianto, 1999). Sel elektrolisis terdiri atas sepasang elektrode dan pencatu daya listrik eksternal. Pencatu daya harus dapat diatur potensial listrik dan kuat arus sesuai dengan yang dibutuhkan saat eksperimen. Dengan demikian, kebergantungan elektrolisis terhadap kuat arus dapat diuji (Rahmanto, dkk, 2002).

Kedua elektrode dicelupkan ke dalam suatu elektrolit yang menghantarkan ion. Pada sel elektrolisis, katode adalah tempat terjadinya reaksi reduksi, sedangkan anode adalah tempat terjadinya reaksi oksidasi (Atkins, 1993). Anode maupun katode dibuat dari batang karbon yang diambil dari baterai bekas. Sebagai katode, karbon baterai memiliki hantaran listrik yang baik dan bila dijadikan sebagai anode, batang karbon bersifat inert. Selama pemakaian luas permukaan antara karbon dengan larutan, jarak antar elektrode serta temperatur harus dijaga supaya tidak berubah. Pengaturan-pengaturan tersebut dimaksudkan supaya semua parameter yang hendak dinilai dapat dipertimbangkan satu sama lain (Rahmanto, dkk, 2002).