

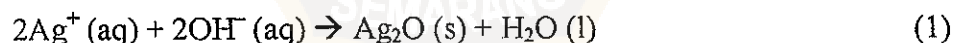
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

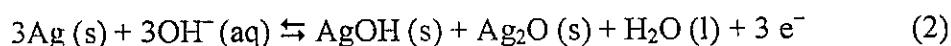
2.1 Perak Ionik

Perak terdapat sebagai logam alam dan 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 dan titik didihnya pada 1955 °C. Pada umumnya perak ditemukan bersama-sama dengan Zn, Pb, Co, Ni, dan Au (bijih). Perak didapatkan sebagai hasil pelelehan dan pemurnian logam ini dan juga dari bijihnya (Anil, 1970).

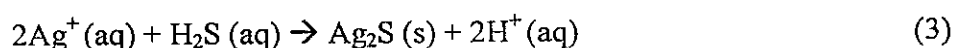
Perak larut dalam asam nitrat dan asam sulfat panas. Pengolahan perak dengan asam nitrat kuat menghasilkan larutan yang tak berwarna, AgNO₃. Penambahan natrium hidroksida pada larutan perak nitrat membentuk endapan coklat perak oksida, Ag₂O, yang memiliki kelarutan sangat kecil (Vogel, 1990). Pembentukan perak oksida sesuai reaksi



Endapan yang telah dicuci dengan baik, menunjukkan reaksi yang sedikit bersifat basa (Vogel, 1990). Pada keadaan basa, larutan mengandung lebih banyak ion OH⁻ yang memungkinkan terbentuknya oksida perak menurut persamaan Reaksi (2).



Penambahan hidrogen sulfida pada larutan perak nitrat dalam suasana netral atau asam membentuk endapan hitam perak sulfida



Perak halida, seperti AgCl, dibuat dari pengolahan larutan perak nitrat dengan asam klorida encer membentuk endapan putih perak klorida (Vogel, 1990)



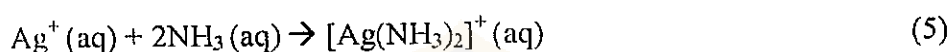
Tabel 1 memaparkan identitas endapan persenyawaan perak yang mungkin terbentuk dari hasil elektrolisis perak ionik (I) di bawah variasi pH (Rahmanto, dkk, 2002).

Tabel 1. Endapan Senyawa Perak

Senyawa	Warna
AgOH	Putih
Ag ₂ O	Coklat
Ag ₂ S	Hitam
AgCl	Putih
AgO	Hitam

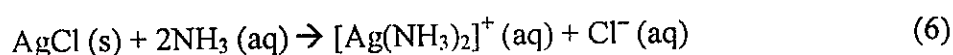
2.2 Kompleks Perak (I)

Suatu senyawa kompleks terdiri dari satu atom (ion) pusat dan sejumlah ligan yang terikat pada atom (ion) pusat tersebut. Banyaknya ligan yang dapat membentuk kompleks dengan satu atom pusat ditunjukkan dengan bilangan koordinasi (Vogel, 1990). Bilangan koordinasi merupakan jumlah orbital yang tersedia di sekitar atom (ion) pusat, yang masing-masing dapat ditempati satu ligan monodentat, seperti molekul anorganik sederhana, NH_3 . Tiap-tiap molekul NH_3 menempati satu ruang yang tersedia sekitar ion pusat.



Perak (I) membentuk senyawa kompleks linear dengan dua ikatan kovalen koordinasi. Molekul amonia merupakan molekul netral, sehingga muatan pada ion kompleks sama seperti pada muatan atom pusat.

Pembentukan kompleks menyebabkan terjadinya kenaikan kelarutan, banyak endapan yang dapat melarut karena pembentukan kompleks (Vogel, 1990). Endapan putih perak klorida melarut dalam larutan amonia membentuk kompleks kationik perak (I) diamina



Menurut Vogel, 1990, kompleks kationik tersebut hanya dapat terbentuk pada pH tinggi yaitu diatas $\text{pH} = 8$. Selain itu perak (I) juga dapat membentuk

kompleks anionik dengan ligan EDTA (etilendiamintetraasetat) (Underwood, 1992). Kehadiran EDTA menghasilkan kompleks anionik perak (I) EDTA, sesuai reaksi (Skoog, 1994)



Stabilitas kompleks dapat dinyatakan dengan berbagai cara, salah satunya dinyatakan dengan tetapan ketidakstabilan (Vogel, 1990). Tabel 2 memperlihatkan harga tetapan ketidakstabilan untuk beberapa ion kompleks perak (I). Semakin besar nilai tetapan ketidakstabilan maka kompleks semakin tidak stabil, begitu juga sebaliknya, semakin kecil harga tetapan ketidakstabilan maka kompleks semakin stabil.

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

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

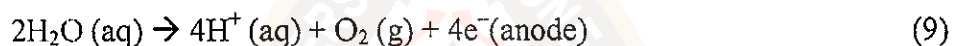
2.3 Elektrolisis Larutan Perak (I)

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 (Clark, ---). Penerapan potensial listrik eksternal terhadap sel elektrolisis

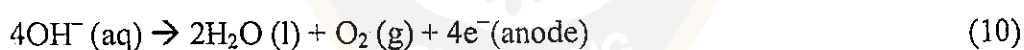
menyebabkan terjadinya reaksi reduksi pada katode dan reaksi oksidasi pada anode (Kusumawati dkk, 2003). Pada sel elektrolisis sejumlah zat mengendap dan menempel di katode. Elektrolisis di bawah potensial listrik eksternal yang tepat dapat mengendapkan logam perak (Ag) melalui proses reduksi Ag (I).



Sejumlah zat dioksidasi pada anode untuk mempertahankan kesetimbangan sistem (Widianto dkk, 1999). Elektrolisis pada suasana asam, H₂O dioksidasi menghasilkan O₂ dan H⁺.



Elektrolisis pada suasana basa, ion OH⁻ dioksidasi menghasilkan H₂O dan O₂



Potensial pengendapan setiap logam merupakan sifat khas, perak memiliki potensial pengendapan standar E⁰(Ag⁺/Ag) sebesar 0,7991 volt. Jika potensial listrik eksternal dipertinggi sampai pada harga di atas potensial pengendapan Ag, dikhawatirkan terjadi pengendapan logam yang lain yang harga potensial pengendapannya berada di atas potensial pengendapan Ag (Rahmanto, dkk, 2002). Namun secara teoritis apabila potensial terpasang (E_{app}) sama dengan

potensial sel maka tidak ada arus yang mengalir ke dalam sel elektrolisis. Maka pada proses pengendapan elektrolitik perak terdapat batas untuk harga potensial terpasang yang disebut potensial dekomposisi (Haris, 2000).

2.4 Hukum Faraday

Hukum Faraday menunjukkan hubungan antara jumlah listrik yang digunakan dengan massa perak yang dihasilkan.

- a. Massa suatu zat yang dibebaskan atau diendapkan pada elektrode sebanding dengan muatan listrik (yaitu banyaknya coulomb) yang melalui elektrolit.
- b. Muatan sebesar 96.500 C menyebabkan perubahan kimia zat sebesar satu ekuivalen.

Arus listrik sebesar satu ampere menyatakan perpindahan muatan, Q sebesar satu coulomb per detik (Dogra, 1990).

$$i = \frac{Q}{t} \quad (11)$$

i adalah kuat arus (ampere), Q adalah jumlah muatan (coulomb), dan t adalah waktu (detik).

Menurut Faraday, banyaknya zat yang diendapkan pada katode merupakan fungsi dari banyaknya muatan yang mengalir melalui elektrolit. Sesuai hukum Faraday, massa perak yang diendapkan di katode adalah:

$$W = e.i.t \quad (12a)$$

dengan $e = 1,1180 \times 10^{-3}$ gram/coulomb, W adalah berat endapan perak (gram) setelah elektrolisis berlangsung selama t (detik) dengan kuat arus i (ampere).

Persamaan (12a) menyiratkan bahwa berat endapan (W) berfungsi linear terhadap kuat arus (i) dan waktu elektrolisis (t).

$$W = (e \cdot i) \cdot t = f(t) \quad (12b)$$

$$W = (e \cdot t) \cdot i = f(i) \quad (12c)$$

Tetapi, berat endapan tidak selalu berfungsi linear terhadap potensial listrik eksternal (E_{app}) (Rahmanto dkk, 2002). Bila persamaan (12) ditransformasikan ke pertautan $W_{obs}-E_{app}$, diperoleh persamaan

$$W_{obs} = e \cdot t \cdot E_{app} / R \quad (12d)$$

$$W_{Ag} = (ct/R) E_{app} = f(E_{app}) \quad (12e)$$

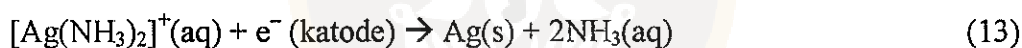
Persamaan (12d) menggambarkan pertautan linear $W_{obs}-E_{app}$ apabila hambatan R konstan pada rentang waktu elektrolisis tertentu. Tetapi pada kenyataannya, nilai resistansi total, R_{sum} , selama elektrolisis berlangsung tidak konstan.

Pengurangan konsentrasi ion Ag^+ terus-menerus menyebabkan resistansi larutan elektrolit meningkat. Pada sisi lain, pembentukan endapan perak pada permukaan katode meningkatkan daya hantar, nilai konduktivitas spesifik logam perak yang menempel di katode, dan pengurangan jarak katode-anode. Sehingga

seharusnya kuat arus bervariasi tak linear terhadap E_{app} sehingga variasi W_{obs} terhadap E_{app} pun tak linear. Namun pada kenyataannya, variasi W_{obs} terhadap E_{app} adalah linear. Hal ini dapat terjadi karena merupakan hasil gabungan dari peningkatan resistansi larutan akibat pengurangan konsentrasi Ag^+ dengan penurunan resistansi akibat penebalan dan penambahan luas permukaan katode (Rahmanto dkk, 2002).

2.5 Elektrolisis Larutan Perak Diamina dengan Penambahan EDTA

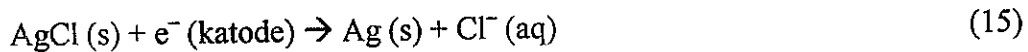
Larutan perak diamina diperoleh dari pelarutan endapan $AgCl$ (s) dalam larutan amonia. Proses pelarutan ini menghasilkan ion kompleks baru sesuai persamaan Reaksi (6). Kompleks kationik tersebut diperkirakan dapat mengendap dengan baik menjadi logam Ag (s) menurut persamaan reaksi elektrolitik



Melalui penelusuran literatur belum didapatkan harga potensial reduksi standar E^0 reaksi reduksi (13). Namun, menurut Rieger (1994) untuk reaksi reduksi



memiliki potensial reduksi standar E^0 sebesar 0,7991 volt. Sementara itu, reduksi langsung terhadap AgCl (s) menjadi Ag (s) tanpa melarutkannya terlebih dahulu ke dalam larutan amonia menurut reaksi

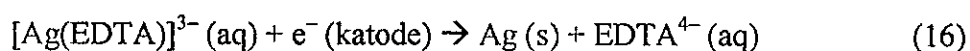


memiliki potensial reduksi standar sebesar 0,2223 volt. Potensial reduksi pada Reaksi (15) lebih rendah daripada potensial reduksi Reaksi (14) sehingga daur ulang perak melalui reaksi reduksi (15) lebih mudah dilakukan. Menurut Clark, potensial reduksi untuk pengendapan perak adalah 1,1 sampai 1,3 volt.

Telah dibuktikan bahwa pemilihan ligan pengompleks yang tepat sangat membantu proses pengendapan elektrolitik ion-ion logam. Selain itu, juga telah dibuktikan peran ligan NH_3 dalam proses pengendapan Zn^{2+} ternyata cukup besar. Ligan amonia membuat pengendapan ZnS menjadi lebih mudah dan menghasilkan produk yang bagus. Berdasarkan informasi tersebut, diharapkan Reaksi (13) dapat berlangsung dengan mudah dan memberikan hasil yang memuaskan (Rahmanto dkk, 2002).

Pada kompleks perak diamina, keadaan basa yang berlebih, larutan mengandung lebih banyak ion OH^- , sehingga memungkinkan terbentuknya hidroksida perak sesuai Reaksi (2). Penambahan larutan EDTA pada kompleks perak diamina diharapkan dapat mencegah terbentuknya endapan perak hidroksida. Molekul EDTA memiliki ukuran relatif besar sehingga mampu menghalangi ion OH^- berikatan dengan logam Ag di sekitar katode. Di samping

itu, adanya EDTA di dalam larutan menyebabkan terjadinya persaingan pembentukan kompleks perak diamina dengan kompleks perak EDTA. Namun ditinjau dari harga tetapan ketidakstabilan, kompleks $[\text{Ag}(\text{EDTA})]^{3-}$ cenderung lebih terbentuk. Elektrolisis kompleks anionik mengendapkan perak sesuai reaksi



Memanfaatkan kondisi yang demikian, diharapkan pengendapan elektrolitik perak mudah dilakukan dan menghasilkan endapan yang lebih baik.

2.6 Sel Elektrolisis

Reaksi kimia di dalam sel elektrolisis melibatkan reaksi oksidasi–reduksi ion. Sel elektrolisis terdiri atas sepasang elektrode dan pencatu daya listrik eksternal. Pencatu daya harus dapat diatur potensial listrik dan kuat arus sesuai kebutuhan eksperimen, sehingga kebergantungan elektrolisis terhadap kuat arus dapat diuji (Rahmanto, dkk, 2002). Kedua elektrode dicelupkan ke dalam suatu elektrolit yang menghantarkan ion. Anode maupun katode dibuat dari batang karbon dari baterai bekas. Karbon memiliki hantaran listrik yang baik sebagai katode dan bersifat inert sebagai anode. Elektrolisis dijalankan pada tekanan dan temperatur kamar. Selama elektrolisis, jarak antar elektrode dan luas permukaan karbon yang tercelup harus dijaga konstan, sehingga semua parameter yang hendak dinilai dapat dipertimbangkan satu sama lain (Rahmanto, dkk, 2002).