

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Krom

Krom tidak seperti beberapa logam lain yang sudah dikenal oleh orang-orang terdahulu. Tidak ada catatan bahwa mereka mengenal dan menggunakan krom atau senyawa-senyawanya. Mineral krom, krokoit ditemukan pada tahun 1765 dan mineral kromit ditemukan pada tahun 1798, ketika ilmu pengetahuan masih dalam perkembangan. Sejarah awal krom diringkaskan oleh C.A. Logan sebagai berikut : krom ditemukan sekitar tahun 1797 oleh ahli kimia Perancis, Louis Nicolaus Vauquelin, dalam suatu bijih di Siberia dan sejak itu daerah Ekaterinburg dikenal sebagai penghasil krom yang digunakan oleh negara-negara di Eropa. Sifat-sifat dari logam krom yang penting antara lain kekerasannya tinggi, ketahanan korosi terhadap atmosfer dan kemampuan menahan korosi dari asam-asam tertentu pada temperatur kamar. Paduan krom dengan baja mempunyai kekerasan yang tinggi sehingga banyak dipakai untuk lapisan pelindung (Udy, 1956).

Senyawa krom yang paling stabil adalah dalam bentuk krom(III). Pada suasana asam dengan pH antara 2-6, $H_2Cr_2O_4$ dan $H_2Cr_2O_7$ bersetimbang, sedangkan di bawah pH spesi utama yang ada H_2CrO_4 (Fernald, 1981).

Krom merupakan salah satu unsur golongan VIB dalam sistem periodik unsur, memiliki kelimpahan di kerak bumi sekitar 0,02 % (Riss, 1980). Krom dengan lambang Cr mempunyai nomor atom 24 dan berat atom $51,996 \text{ g.mol}^{-1}$.

Merupakan unsur logam berat. Krom umumnya ditemukan dengan bilangan oksidasi 3+ dan 6+. Ion Cr^{3+} dalam larutan asam berada dalam bentuk ion $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ dan dalam larutan basa kuat teridentifikasi sebagai $\text{Cr}(\text{OH})_6^{6+}$ dan $\text{Cr}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$. Ion-ion tersebut memiliki struktur oktahedral. Ion Cr(VI) dalam larutan basa dengan pH di atas 6 berbentuk CrO_4^{2-} dengan struktur tetrahedral dan berwarna kuning.. Pada pH 2-6 ion Cr(VI) berada dalam kesetimbangan antara HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Pada keadaan sangat asam hanya dikromat yang ada dalam larutan. Penambahan basa ke dalam larutan yang mengandung ion Cr(VI), akan meningkatkan pembentukan ion kromat (Krull; Albert, 1988).



Ion kromat membentuk senyawa yang bersifat khas sesuai dengan bilangan oksidasinya. Senyawa yang terbentuk dari Cr(III) bersifat basa, sedangkan senyawa yang terbentuk dari Cr(VI) akan bersifat asam. Ion Cr(III) akan membentuk senyawa yang bersifat amfoter (Heryando, 1994; Riss, 1980).

Studi lingkungan dan kesehatan untuk ion krom dikaitkan dengan perbedaan kelakuan toksikologi dan biologi dari dua keadaan bilangan oksidasi utama yaitu Cr(VI) dan Cr^{3+} . Krom dengan bilangan oksidasi 3+ memiliki peranan penting dalam pengendalian faktor toleransi gula (*Glucose Tolerance Factor, GFT*) tubuh manusia. Sedangkan krom dengan bilangan oksidasi 6+ bersifat

toksik, karsinogenik serta korosif terhadap kulit dan membran mukosa sehingga dapat menimbulkan luka bernanah yang sulit disembuhkan (Albert, 1988; Mertz, 1993).

Krom dan senyawanya mempunyai tiga tingkat oksidasi yaitu : 2+, 3+, 6+. Senyawa Cr(II) berwarna biru, Cr(III) berwarna hijau dan Cr(VI) berwarna kuning (Mary, 1994). Karakteristik krom yang lain disajikan pada tabel 2.1

Tabel 2.1 Karakteristik krom (Udy, 1956)

Nomor Atom	24
Konfigurasi elektron	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹
Masa atom relatif	52,01
Kerapatan(g/cm ³)	7,2
Titik leleh(⁰ C)	1857
Titik didih (⁰ C)	2672
Jari-jari atom (⁰ A)	1,18
Jari-jari ion (⁰ A)	0,87
Potensial elektroda (V)	-0,74

2.2 Kalium Dikromat (K₂Cr₂O₇)

Kalium dikromat adalah sebuah zat pengoksidasi yang cukup kuat, dengan potensial standar dari reaksi



Sebesar +1,33 V. Bagaimanapun juga kekuatannya tidak sebesar kalium permanganat atau ion serium(IV). Kelebihannya adalah tidak mahal, amat stabil dalam larutan, dan tersedia dalam bentuk yang cukup murni untuk digunakan membuat larutan-larutan standar melalui penimbangan langsung. Senyawa ini

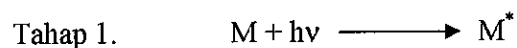
sering kali dipergunakan sebagai sebuah standar primer untuk larutan-larutan natriumtiosulfat.

Larutan-larutan dikromat belum dipergunakan sesering larutan permanganat atau serium(IV) dalam prosedur analitis karena larutan-larutan ini tidak sekuat zat pengoksidasi lainnya dan reaksinya lambat. Senyawa asam difenilaminsulfonat adalah indikator yang cocok ketika besi dititrasi dalam media asam sulfat-pospat. Indikator ini mempunyai potensial transisi sebesar +0,85 V dan dioksidasi menjadi warna ungu oleh dikromat berlebih. Warna ini cukup intens untuk dideteksi bahkan di tengah kehadiran ion kromiun(III) hijau yang dihasilkan oleh reduksi dikromat selama titrasi. Natrium difenilbenzedin sulfonat($E^0 = +0,87$ V) juga merupakan indikator yang cocok.

Seperti yang telah ditulis di atas, penggunaan utama larutan dikromat adalah dalam titrasi besi dalam larutan-larutan asam klorida. Sebuah metoda tidak langsung untuk menentukan agen pengoksidasi yang melibatkan perlakuan terhadap sampel dengan memberikan sejumlah tertentu besi(II) berlebih dan selanjutnya menitrasi kelebihan tersebut dengan dikromat standar. Agen-agen pengoksidasi seperti nitrat, NO_3^- , klorat, ClO_3^- dan hidrogen peroksida, H_2O_2 , telah ditentukan dalam cara ini. Tembaga (I) telah ditentukan melalui reaksi dengan larutan Fe(III) standar, diikuti oleh titrasi dengan dikromat dari Fe(II) hasilnya (Hawleys, 1997).

2.3 Spektrofotometri UV-Vis

Penyerapan sinar tampak atau ultra violet oleh suatu molekul dapat menyebabkan terjadinya eksitasi molekul tersebut dari tingkat energi dasar (*ground state*) ke tingkat energi yang lebih tinggi (*excited state*). Proses ini mengalami dua tahap yaitu :



Molekul tereksitasi M^* (keadaan tereksitasi, *excited state*) memiliki umur yang sangat pendek (10^{-8} - 10^{-9} detik), sehingga molekul tereksitasi akan kembali ke keadaan dasar sambil memancarkan panas atau energi (Leicester, 1954). Prinsip penentuan konsentrasi larutan dengan menggunakan spektrofotometri adalah dengan membandingkan intensitas cahaya yang ditransmisikan pada suatu zat secara langsung maupun tidak langsung dengan intensitas cahaya yang ditransmisikan oleh suatu larutan standar.

Ada dua hukum yang mendasari analisis secara spektrofotometri. Hukum pertama adalah Hukum Lambert yang menyatakan bahwa jika cahaya monokromatik dilewatkan melalui suatu larutan, intensitas cahaya akan berkurang secara eksponensial terhadap panjang penampang larutan pengabsorpsi.

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-k'l} \text{ atau } \log \frac{P_0}{P} = k'l$$

P = intensitas cahaya yang diteruskan oleh larutan

P_0 = intensitas cahaya yang masuk ke dalam larutan

k = konstanta

l = panjang penampang larutan

T = transmitansi

Dimana k' konstanta yang dipengaruhi oleh sifat medium, panjang gelombang dan konsentrasi larutan (Galen, 1975).

Hukum kedua adalah hukum Beer, yang menyatakan bahwa cahaya monokromatik yang dilewatkan pada suatu larutan akan mengalami penurunan intensitas secara eksponensial terhadap konsentrasi larutan.

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-k''c} \text{ atau } \log \frac{P_0}{P} = k''c$$

c : konsentrasi larutan, k'' adalah konstanta yang dipengaruhi oleh sifat medium, panjang gelombang dan panjang media larutan (Svehla, 1990).

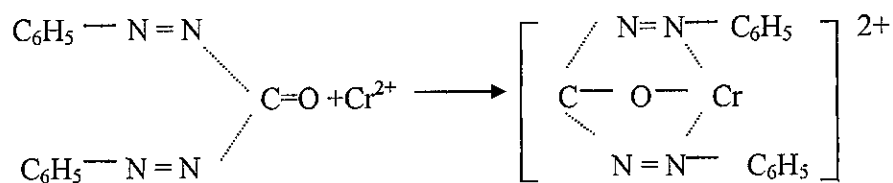
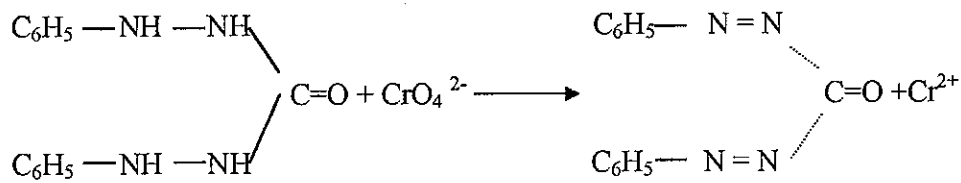
Kombinasi dari kedua hukum tersebut kemudian dikenal sebagai hukum Lambert-Beer dengan persamaan:

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-kcl} \text{ atau } \log \frac{P_0}{P} = kcl$$

Hukum Beer dan hukum Lambert-Beer hanya berlaku untuk larutan dimana struktur dari zat terlarut yang berwarna tidak mengalami perubahan karena konsentrasi. Hal ini berarti bahwa perubahan konsentrasi tidak mempengaruhi tingkat ionisasi, asosiasi, disosiasi atau solvasi zat terlarut (Galen, 1975).

Penentuan Cr(VI) dalam larutan dilakukan dengan spektrofotometri UV-Vis. Reagen pengompleks yang dikenakan adalah difenilkarbazida yang telah

dilarutkan ke dalam aseton. Uji dengan difenilkarbazida. Hasil reaksi berikutnya menghasilkan suatu kompleks dengan warna khas (Khopkar, 1994).



Absorbansi larutan kompleks krom dengan difenilkarbazida diukur pada panjang gelombang 540 nm (Mary, 1994; Michael, 1982).

Difenilkarbazida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}$)₂CO, mempunyai sifat sebagai kristal putih yang tidak larut dalam air, tetapi larut dalam alkohol dan aseton, mempunyai titik leleh 173 °C. Analisa krom(VI) menggunakan difenilkarbazida merupakan reaksi yang spesifik membentuk kompleks berwarna ungu dalam larutan asam (Snell, 1970; Hendayana, 1994).

2.4 Analisis sistem mengalir

Analisis sistem mengalir telah menempati posisi yang penting dalam kimia analisis, meskipun teknik ini relatif masih baru (tahun 1970 an). Kemudahan, kegunaan, kecepatan, biaya yang murah, keterulangan dan selektifitas adalah sebagian contoh keuntungan dengan teknik ini (Valcarcel, 1987).

Dalam analisis kimia biasanya melibatkan 4 dasar reaksi dalam larutan yaitu : (1) Perubahan proton (reaksi asam- basa), (2) Perubahan elektron (reaksi redoks), (3) Pertukaran ligan (reaksi kompleksasi) dan (4) Perubahan ion dalam pembentukan-pembentukan spesies kimia dengan kelarutan rendah (reaksi pengendapan). Keempat reaksi dasar tersebut biasanya banyak digunakan dalam analisis secara mengalir. Untuk deteksi analit digunakan teknik spektrometri (molekul dan atom) dan elektrokimia (Ruzica, 1981).

