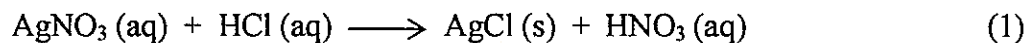


BAB II

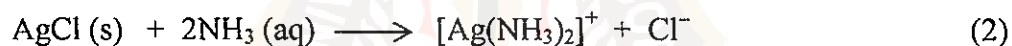
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Perak Ionik

Perak merupakan logam putih yang mengkilap, ringan, dan tahan terhadap korosi (Anil, 1970). Halida-halida perak sangat peka terhadap cahaya. Ciri-ciri khas tersebut digunakan secara luas dalam bidang fotografi. Perak halida seperti AgCl dibuat dari pengolahan larutan perak nitrat dengan asam klorida encer membentuk endapan putih perak klorida (Vogel, 1990).



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



Manku (1984), melalui tabel 1 memaparkan daftar endapan persenyawaan perak yang mungkin terbentuk dari hasil elektrolisis perak(I) di bawah variasi pH.

Tabel 2.1. Senyawa perak yang mungkin terbentuk

Senyawa	Warna
AgO	hitam
AgOH	putih
Ag ₂ O	cokelat
AgCl	putih
Ag ₂ S	hitam

2.2. Elektrolisis Larutan Kompleks Perak Diamina

Reaksi kimia di dalam sel elektrolisis melibatkan reaksi oksidasi-reduksi ion. Reaksi tersebut dapat berjalan karena adanya pergerakan ion-ion dalam larutan ke permukaan elektrode akibat induksi oleh muatan elektrode. Penerapan potensial listrik eksternal terhadap sel elektrolisis menyebabkan terjadinya reaksi reduksi pada katode dan reaksi oksidasi pada anode (Kusumawati dkk, 2000). Pengendapan logam Ag dengan proses reduksi dapat dilakukan melalui elektrolisis di bawah potensial listrik eksternal yang tepat (Rahmanto dkk, 2002). Pembentukan kompleks sangat membantu proses pengendapan elektrolitik ion-ion logam perak. Undiana dkk (2002) telah membuktikan bahwa sistem kompleks perak diamina memberikan produk endapan perak yang bagus.

Larutan kompleks perak diamina dihasilkan dengan melarutkan endapan AgCl dalam larutan ammonium hidroksida berlebih sesuai dengan persamaan reaksi (2). Stabilitas kompleks perak diamina dapat dinyatakan dengan menerapkan hukum kegiatan massa pada disosiasi kompleksnya.

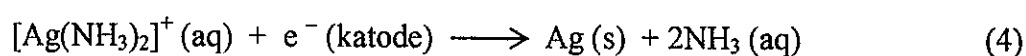


Tabel 2.2. Harga tetapan ketidakstabilan ion kompleks perak (I)

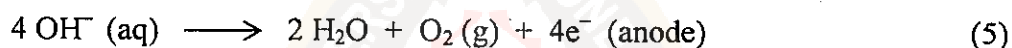
Ion kompleks	Tetapan ketidakstabilan
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,9 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{EDTA})^{3-}]$	$4,7 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$1,0 \cdot 10^{-21}$

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

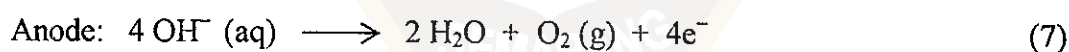
Sebagai kompleks kationik, ion Ag^+ (aq) diharapkan dapat mengendap dengan baik pada katode menjadi logam Ag menurut persamaan reaksi elektrolisis.



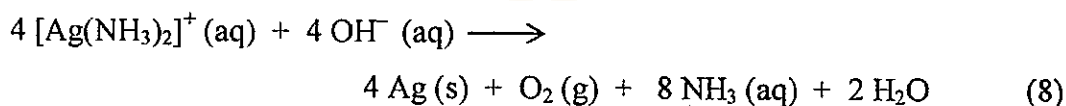
Kesetimbangan sistem dipertahankan dengan reaksi oksidasi yang terjadi pada anode. Elektrolisis yang berlangsung pada larutan yang bersifat basa, ion OH^- dioksidasi menghasilkan H_2O dan O_2 (Widiyanto, 1999) melalui reaksi (5)



Reaksi yang terjadi selama proses elektrolisis larutan kompleks perak diamina melalui reaksi sel (6), (7), dan (8).



Reaksi keseluruhannya adalah



2.3. Hukum Faraday

Pengendapan perak melalui metode elektrolisis diatur oleh Hukum Faraday, yang ditunjukkan oleh hubungan antara jumlah listrik yang digunakan dengan berat perak yang dihasilkan (Rieger, 1994). Menurut Faraday, banyaknya zat yang

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

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

W adalah berat endapan perak (gram), i adalah kuat arus (ampere), t adalah waktu elektrolisis, dan nilai e untuk Ag sebesar $1,1180.10^{-3} \text{ g/C}$ (Rahmanto dkk, 2002).

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

$$W = (e.i).t = f(t) \quad (ii)$$

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

Kuat arus listrik yang mengalir melalui sel elektrolisis berbanding langsung dan bervariasi linear terhadap potensial listrik eksternal yang diberikan (E_{app}), melalui persamaan $i = E_{app}/R$. Bila persamaan Faraday (i) ditransformasikan ke pertautan $W_{obs}-E_{app}$, maka persamaan berikut dapat diperoleh:

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

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

Persamaan tersebut menunjukkan bahwa endapan perak hasil elektrolisis memiliki hubungan linear dengan potensial eksternal. Semestinya tidak demikian, variasi kuat arus terhadap 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. Sel Elektrolisis

Sel elektrolisis terdiri atas dua elektrode yang masing-masing merupakan konduktor ion. Kedua logam tersebut dicelupkan ke dalam suatu elektrolit yang dapat menghantarkan ion. Antara elektrode dan elektrolit membentuk suatu sistem yang saling berhubungan dan dapat menghantarkan listrik. Elektrode tempat terjadinya reaksi reduksi disebut katode sedangkan elektrode tempat terjadinya oksidasi disebut anode (Atkins, 1993).

Selama proses elektrolisis, luas permukaan antara elektrode dengan larutan, jarak antara elektrode serta temperatur dijaga supaya tidak berubah. Pengaturan-pengaturan tersebut dimaksudkan agar semua parameter yang akan dinilai dapat dipertimbangkan satu sama lain (Rahmanto dkk, 2002).

2.5. Bahan Elektrode

Bahan elektrode berpengaruh pada kinerja proses elektrolisis karena menentukan produk elektrolisis dan mengarahkan proses elektrokimiawi pada reaksi tertentu dalam media tertentu. Kurangnya kajian mendalam pada bahan elektrode menjadikan sulitnya memilih bahan elektrode. Secara empiris, pemilihan bahan elektrode mempertimbangkan faktor-faktor: stabilitas fisik, stabilitas kimiawi yang meliputi ketahanan terhadap korosi, pembentukan oksida atau hidrida tertentu, laju dan selektivitas produk yang akan terbentuk, konduktivitas listrik, kesesuaian dengan desain sel atau sistem, serta ketahanan dan faktor harga (Couper, *et. al.*, 1990).

Proses elektrolisis untuk mengendapkan perak menggunakan karbon sebagai katode dan anode yang divariasikan yaitu karbon, timbal dan tembaga.

Karbon digunakan sebagai katode karena karbon memiliki daya hantar yang baik. Pada elektrolisis ini, digunakan katode karbon yang salah satu sisinya dilapisi oleh lilin. Modifikasi ini dimaksudkan untuk memperkecil luas permukaan katode yang kontak dengan larutan elektrolit sehingga memaksimalkan transfer elektron dari anode ke permukaan katode (Goscinka, *et. al.*, 1998). Pemilihan terhadap bahan anode pada proses elektrolisis mempertimbangkan beberapa hal antara lain: stabilitas anode dalam kondisi teroksidasi, sifat inert sehingga tidak mempengaruhi reaksi yang sedang berlangsung. Penggunaan anode yang berbeda-beda akan memberikan hasil elektrolisis yang berbeda-beda pula.

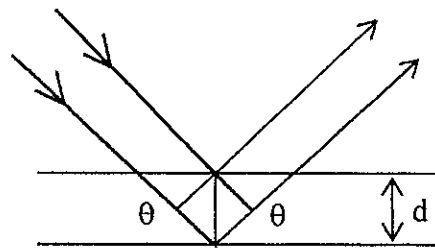
2.6. Difraksi Sinar-X

Difraktogram sinar-X dapat digunakan untuk mengidentifikasi mineral dan padatan baik kristal tunggal maupun polikristal dengan menganalisis daerah sidik jari Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik pada daerah panjang gelombang 0,01–1 nm yang dihasilkan oleh penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi (Fransen, 2002). Metode tersebut digunakan dalam penelitian untuk menentukan jenis senyawa perak yang terbentuk dari hasil pengendapan elektrokimiawi.

Metode difraksi sinar-X didasarkan atas hukum Bragg seperti tercantum pada persamaan (vi) dan sistem difraksi sinar-X ditunjukkan pada Gambar (1).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{vi})$$

dengan n , λ , d dan $\sin \theta$ masing-masing adalah indeks, panjang gelombang, jarak dua sinar terdifraksi dan orientasi difraksi sinar-X.



Gambar 2.1. Sistem difraksi sinar-X

Sinar datang berupa sinar-X monokromatik mengenai bidang kristal, sinar yang dihamburkan saling berinterferensi satu sama lain dan meninggalkan bidang kristal dengan panjang gelombang, λ yang setara dengan jarak antar atom, d . Difraktometer mengolah sinar difraksi yang dihasilkan dan menyatakan dalam nilai d (dalam Å) dan θ (dalam °). Kedua nilai tersebut merupakan sidik jari dari senyawa yang dianalisis dan diperlihatkan sebagai puncak-puncak yang bersifat khas dalam difraktogram. Perbandingan nilai d atau θ difraktogram standar dan difraktogram hasil eksperimen dapat digunakan untuk menentukan jenis senyawa yang terbentuk. Nilai d untuk perak dapat terbaca 2,35; 2,04; 1,44; 1,22 dan 1,18 Å (Smallman, 1991).