

**LAPORAN  
HIBAH PENULISAN BUKU AJAR**

**TEKNIK DALAM LABORATORIUM KIMIA ORGANIK**



**Oleh :  
Dr. Firdaus, M.S**

**Dibiayai oleh dana DIPA BLU Universitas Hasanuddin Tahun 2011  
Sesuai SK Rektor Unhas Nomor : 20875/H4.2/KU.10/2011  
Tanggal 29 November 2011**

**PROGRAM STUDI KIMIA JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
TAHUN 2011**



KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
**LEMBAGA KAJIAN DAN PENGEMBANGAN PENDIDIKAN**

JL. Perintis Kemerdekaan Km.10 Makassar 90245 (Gedung Perpustakaan Unhas Lantai Dasar)  
Telp. (0411) 586 200, Ext. 1064 Fax. (0411) 585 188 e-mail : lkpp@unhas.ac.id

---

**HALAMAN PENGESAHAN**

**HIBAH PENULISAN  
BUKU AJAR BAGI TENAGA AKADEMIK  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
TAHUN 2011**

**Judul Buku Ajar : Teknik Dalam Laboratorium Kimia Organik**

**Nama Lengkap : Dr. Firdaus, M.S**  
**N I P : 196009091988101001**  
**Pangkat/Golongan : Pembina/IVa**  
**Jurusan/Bagian/Program Studi : Jurusan Kimia/Program Studi Kimia**  
**Fakultas/Universitas : FMIPA/Universitas Hasanuddin**  
**Alamat e-mail : firdaus\_tdg@yahoo.com**  
**Biaya : Rp. 5.000.000,- (Lima juta rupiah)**

**Dibiayai oleh dana DIPA BLU Universitas Hasanuddin  
Tahun 2011 Sesuai SK Rektor Unhas  
Nomor : 20875/H4.2/KU.10/2011 Tanggal 29 November 2011**

**Makassar, 30 Nopember 2011**

**Dekan Fakultas MIPA,**

**Penulis,**

**Prof. Dr. H. Abd. Wahid Wahab, M.Sc**  
**NIP. 194908271976021001**

**Dr. Firdaus, M.S**  
**NIP. 196009091988101001**

**Mengetahui :  
Ketua Lembaga Kajian dan Pengembangan Pendidikan (LKPP)  
Universitas Hasanuddin,**

**Prof. Dr. Ir. Lellah Rahim, M.Sc**  
**NIP. 196305011988031004**

## TINJAUAN MATA KULIAH

Kimia organik berkembang dari pengamatan eksperimental yang dilakukan dalam laboratorium. Pengamatan-pengamatan tersebut dirangkum, diuji, dan dihubungkan dengan informasi eksperimental yang berkaitan dengannya untuk membentuk dasar teori dan prinsip-prinsip kimia.

Senyawa organik mempunyai sifat-sifat fisik yang karakteristik. Ada berwujud gas, cair, atau padat. Beberapa di antaranya tergolong asam atau basa. Kebanyakan senyawa organik tidak larut air, meskipun ada beberapa senyawa tertentu yang dapat larut. Oleh karena luasnya spektrum sifat fisiknya, senyawa-senyawa organik memerlukan berbagai teknik untuk mengisolasi dan memurnikannya, serta teknik untuk mengubahnya menjadi senyawa lain. Kesuksesan seseorang dalam laboratorium tergantung pada pengetahuan terhadap sifat-sifat fisik senyawa-senyawa yang tangani, terutama titik leleh dan titik didih, kelarutan, kerapatan, warna, dan baunya. Teknik laboratorium kimia organik meliputi ekstraksi, kristalisasi, distilasi, refluks, dan kromatografi adalah berdasarkan pada sifat-sifat fisika senyawa organik dan hal-hal yang berkaitan dengan program laboratorium.

Seorang pengguna laboratorium dituntut untuk mengidentifikasi senyawa-senyawa yang telah isolasi atau buat. Sekarang ini jutaan senyawa organik telah diketahui. Identifikasi suatu senyawa memerlukan informasi spesifik mengenai sumber, sifat-sifat kimia, dan sifat-sifat fisiknya. Dalam buku ini juga pembaca akan diperkenalkan dengan metodologi karakterisasi senyawa-senyawa organik dan cara-cara penyiapan contoh yang akan dianalisis dengan metode spektroskopi.

Kemampuan seseorang mengamati perubahan kimia dan pengetahuan yang dimiliki tentang perubahan yang terjadi akan teruji dalam laboratorium kimia organik. Sebagai konsekwensinya, pengguna laboratorium harus membaca penunjuk laboratorium secara keseluruhan dan mengerti sepenuhnya prosedur laboratorium sebelum masuk ke laboratorium. Kesuksesan dan keselamatan seseorang di dalam laboratorium tergantung pula pada pengetahuannya tentang prosedur dan bahan-bahan yang anda akan digunakan.

Buku ini disusun dengan maksud agar mahasiswa peserta mata kuliah Teknik Laboratorium Kimia Organik mampu menjelaskan beberapa teknik dalam laboratorium kimia organik. Setelah membaca buku ini diharapkan mahasiswa dapat menerapkan lebih lanjut secara aplikasi melalui kegiatan laboratorium. Di dalam buku ini akan dibahas pokok-pokok bahasan sebagai berikut: berbagai perangkat keras dan kegunaannya,

penentuan sifat fisik senyawa organik, pemisahan dan ekstraksi senyawa organik, cara penyaringan senyawa organik, proses kristalisasi senyawa organik, proses distilasi dan sublimasi senyawa organik, Kromatografi Lapis Tipis dan Kolom, cara penyiapan contoh untuk analisis spektroskopi.

## DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN .....	i
TINJAUAN MATA KULIAH .....	ii
DAFTAR ISI .....	iv
<b>BAB I BEBERAPA PERANGKAT KERAS YANG PENTING .....</b>	<b>1</b>
1.1 PENDAHULUAN .....	1
1.2 PENANGAS .....	1
Penangas Air dan Penangas Uap .....	3
Penangas Minyak dan Semacamnya .....	4
Mantel Listrik Penangas .....	5
Plat Panas dengan Pengaduk ( <i>Stirrer Hotplates</i> ) .....	6
Pistol Udara Panas .....	7
1.3 PENGADUKAN .....	8
Pengaduk Magnetik .....	8
Pengaduk Mekanik .....	9
1.4 POMPA VAKUM ( <i>VACUUM PUMPS</i> ) .....	9
Penggunaan Aspirator Air ( <i>Water Aspirator</i> ) .....	10
Perangkap Air ( <i>The Water Trap</i> ) .....	11
Pompa Vakum “Rotary” ( <i>The Rotary Vacuum Pump</i> ) .....	12
Pemakuman Sistem .....	13
Mengakhiri Kevakuman .....	13
1.5 Manometer .....	14
Manometer yang Digunakan untuk Aspirator Air .....	15
Manometer yang Digunakan untuk Pompa Vakum <i>Rotary</i> .....	15
1.6 EVAPORATOR <i>ROTARY</i> .....	16
Cara Menggunakan Evaporator <i>Rotary</i> .....	17
Soal Latihan .....	18
<b>BAB II PENENTUAN SIFAT FISIK SENYAWA ORGANIK .....</b>	<b>19</b>
2.1 PENDAHULUAN .....	19
2.2 PENENTUAN TITIK LELEH .....	19
Jarak Titik Leleh sebagai suatu Kriteria untuk Kemurnian .....	22
Penggunaan Titik Leleh dalam Mengidentifikasi Struktur Suatu Senyawa .....	23
2.3 PENENTUAN TITIK DIDIH .....	23
Cara Penentuan Titik Didih .....	25
2.4 PENGUKURAN INDEKS BIAS .....	26
Cara Kerja Refraktometer 3L Abbe .....	28
Soal Latihan .....	29
<b>BAB III PEMISAHAN DAN EKSTRAKSI .....</b>	<b>30</b>
3.1 PENDAHULUAN .....	30
3.2 EKSTRAKSI .....	31
3.3 CARA MENGGUNAKAN CORONG PISAH .....	35

	Penyiapan Corong Pisah .....	35
	Memindahkan Cairan ke dalam Corong Pisah .....	36
	Pengocokan .....	36
	Pemisahan Lapisan .....	37
	Masalah dalam Pemisahan .....	38
3.4	EKSTRAKSI ASAM-BASA-NETRAL .....	41
3.5	ISOLASI DAN PEMURNIAN SENYAWA NETRAL .....	42
3.6	ISOLASI DAN PEMURNIAN SENYAWA ASAM ORGANIK ..	44
3.7	ISOLASI DAN PEMURNIAN SENYAWA BASA ORGANIK ..	45
3.8	EKSTRAKSI PADATAN .....	46
3.9	PENGERINGAN LARUTAN .....	47
	Soal Latihan .....	49
BAB IV	PENYARINGAN .....	50
4.1	PENDAHULUAN .....	50
4.2	PENYARINGAN DENGAN GAYA BERAT .....	50
4.2	PENYARINGAN PANAS-PANAS .....	51
	Soal Latihan .....	54
BAB V	KRISTALISASI .....	55
5.1	PENDAHULUAN .....	55
5.2	KRISTALISASI SENYAWA ORGANIK .....	55
5.3	PELARUTAN .....	56
5.4	KRISTALISASI DAN APA YANG DILAKUKAN JIKA TIDAK ADA KRISTAL YANG TERBENTUK .....	59
5.5	PENGERINGAN KRISTAL .....	60
5.6	KRISTALISASI UNTUK KUANTITAS YANG SANGAT KECIL	61
	Soal Latihan .....	62
BAB VI	DISTILASI DAN SUBLIMASI .....	63
6.1	PENDAHULUAN .....	63
6.2	DISTILASI SEDERHANA .....	63
6.3	DISTILASI PELARUT .....	65
6.4	DISTILASI FRAKSIONASI .....	65
6.5	DISTILASI PENURUNAN TEKANAN .....	67
6.6	DISTILASI UAP .....	69
6.7	SUBLIMASI .....	72
	Soal Latihan .....	73
BAB VII	KROMATOGRAFI LAPIS TIPIS DAN KOLOM .....	74
7.1	PENDAHULUAN .....	74
7.2	KROMATOGRAFI LAPIS TIPIS (KLT) .....	75
7.3	ADSORBENT (PADATAN PENYERAP) DAN PELARUT PENGEMBANG .....	76
7.4	PROSEDUR ANALISIS DENGAN KLT .....	77
	Penempatan noda ( <i>spotting</i> ) .....	77
	Prosedur pengembangan noda .....	78
	Prosedur penampakan noda .....	79
	Pembuatan pelat KLT .....	81

7.5	ANALISIS KUALITATIF DENGAN KLT .....	82
7.6	KROMATOGRAFI KOLOM .....	84
	Padatan Penyerap (Adsorbent) .....	85
	Pelarut Pengelusi .....	86
	Kolom Kromatografi .....	87
	Penempatan Contoh ke Dalam Kolom .....	88
	Soal Latihan .....	89
<b>BAB VIII TEKNIK PENYIAPAN CONTOH UNTUK ANALISIS</b>		
	<b>SPEKTROSKOPI .....</b>	<b>90</b>
8.1	PENDAHULUAN .....	90
8.2	ANALISIS SPEKTROSKOPI ULTRAVIOLET DAN TAMPAK (UV-Vis) .....	90
	Sel .....	90
	Konsentrasi larutan .....	91
	Pelarut .....	92
8.3	ANALISIS SPEKTROSKOPI INFRAMERAH .....	93
	Cara penanganan contoh padatan .....	95
	Cara penanganan contoh gas dan cairan atsiri .....	96
8.4	ANALISIS SPEKTROSKOPI <sup>1</sup> H-NMR .....	97
8.5	ANALISIS SPEKTROMETER MASSA .....	99
	Cara menghindari kontaminan .....	99
	Kepatutan Contoh .....	100
	Derivatisasi contoh .....	100
	Pemasukan contoh .....	100
	Soal Latihan .....	102
	DAFTAR PUSTAKA .....	103

# BAB I

## BEBERAPA PERANGKAT KERAS YANG PENTING

### 1.1 PENDAHULUAN

Banyak peralatan yang terdapat di dalam sebuah laboratorium, baik yang terbuat dari bahan logam maupun dari gelas. Beberapa di antaranya sudah tidak asing lagi bagi seorang mahasiswa yang duduk di tingkat akhir; seperti statip, klem, penahan klem (*clamp holder*), Erlenmeyer, gelas piala, dan lain-lain. Dalam bagian ini akan dibicarakan beberapa peralatan yang agak khas dan lazim digunakan dalam laboratorium kimia organik, dan dikelompokkan berdasarkan penggunaannya.

### 1.2 PENANGAS

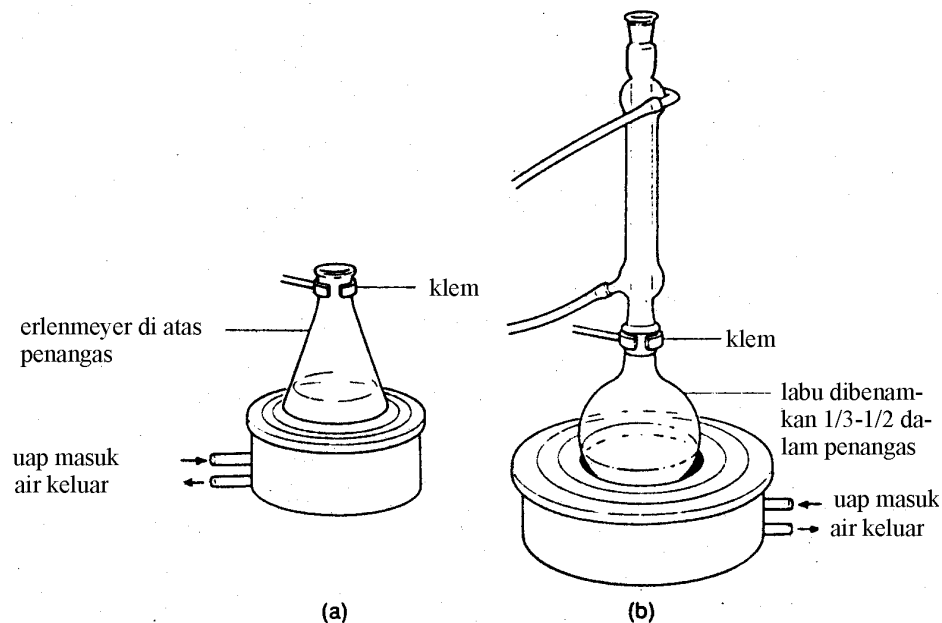
Ada beberapa metode penangasan yang biasa ditemukan dalam laboratorium. Tapi dalam laboratorium kimia organik di mana banyak terdapat pelarut volatil dan mudah terbakar, perlu ekstra hati-hati memilih penangas. Penangasan dengan menggunakan nyala api langsung seperti bunsen sebaiknya dihindari. Seandainya harus menggunakan maka pastikan bahwa zat/pelarut yang akan dipanaskan adalah zat/pelarut yang tidak mudah terbakar (misalnya air), dan di sekitar tempat bekerja tidak ada zat/pelarut yang mudah terbakar. Ada beberapa alat penangas yang relatif aman digunakan, tergantung pada derajat penangasan yang diinginkan.

#### Penangas Air dan Penangas Uap

Penangas air dan uap adalah alat penangas yang penting untuk tujuan penangasan sampai 100°C, meskipun penangas ini belum aman untuk karbon disulfida yang memiliki titik nyala di sekitar 100°C. Penangasan dengan penangas uap dilakukan dengan meletakkan labu di atas permukaan air yang mendidih, sedangkan penangasan dengan penangas air dilakukan dengan membenamkan labu ke dalam air yang ditangaskan dengan alat penangas lain (misalnya *hotplate* atau kompor listrik).

Penangas air dan uap adalah metode penangasan yang dipilih dalam melakukan rekristalisasi dengan pelarut-pelarut volatil. Rangkaian alat ini adalah seperti pada Gambar 1.1. Labu alas datar seharusnya didudukkan dengan tepat di atas penangas tanpa goyangan (Gambar 1.1 a), sedangkan untuk labu alas bulat, seharusnya sekitar sepertiga sampai

setengah bagian dicelupkan ke dalam penangas, dan ruang antara labu dengan cincin penangas seminimal mungkin (Gambar 1.1 b).



Gambar 1.1 (a) Penangasan erlenmeyer di atas sebuah penangas uap. (b) seperangkat alat refluks di atas sebuah penangas uap

### Penangas Minyak dan Semacamnya

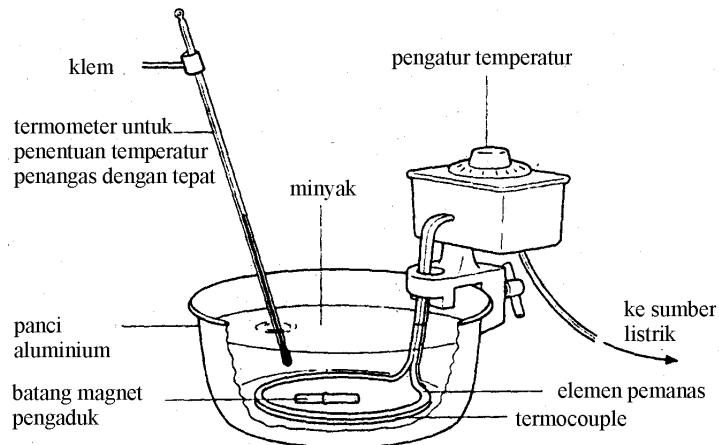
Bejana penangas listrik sering digunakan dalam laboratorium karena luasnya jangkauan temperatur yang dapat dicapai, tergantung pada media penghantar panas yang digunakan (sebagai contoh, polietilen glikol, minyak silikon, dan logam Wood; lihat Tabel 1.1 berikut). Bejana ini dapat pula ditangaskan di atas *hotplate* atau dengan suatu element penangas. Bentuk dari elemen-elemen penangas cukup bervariasi, tetapi seperti yang terlihat dalam Gambar 1.2 berikut, yang perlu diperhatikan adalah harus memudahkan untuk mengontrol temperatur dengan termometer.

Penangas harus diuji dulu sebelum dipakai dan cairannya diganti secara teratur. Minyak yang diketahui telah bercampur dengan air, harus segera diganti karena dapat membahayakan. Buanglah minyak bekas pada tempat yang telah disediakan.

Tabel 1.1 Fluida Bejana Penangas

Zat	Temperatur maksimum (°C)	Keterangan
Air	80	Ideal dalam jangkauan yang sempit.
Etilen glikol	150	Murah tetapi mudah terbakar, titik nyalanya rendah.
Minyak parafin (minyak mineral)	150	Mudah terbakar; pada suhu di atas 150°C, menimbulkan asap pedas.
Polietilen glikol 400	250	Larut dalam air.
Minyak silikon	250	Jauh lebih baik daripada minyak parafin, tetapi mahal.
Gliserol	260	Larut dalam air.
Logam Wood (alloy Bi, Pb, Sn, Cd)	350	Di bawah 70°C berbentuk padat, tetapi baik digunakan pada temperatur tinggi, namun potensial beracun.

Sumber : Harwood, L. M. dan C. J. Moody, 1989.

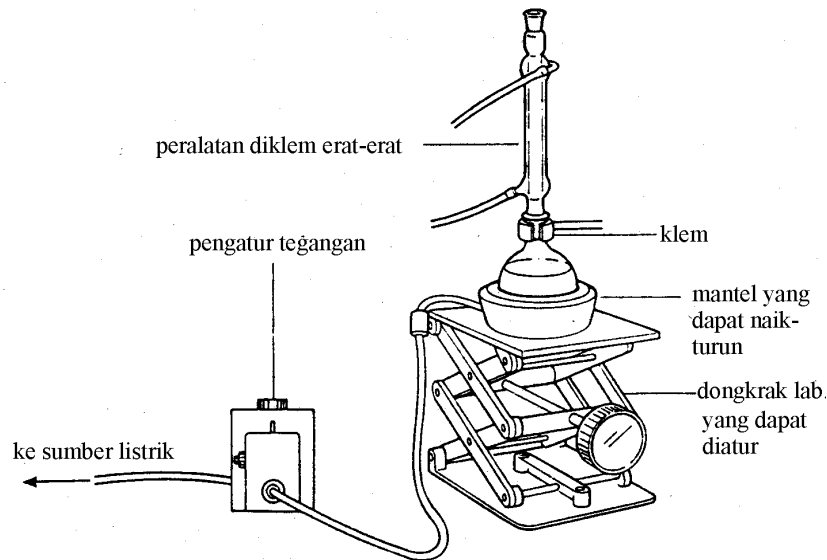


Gambar 1.2. Salah satu jenis rangkaian listrik penangas.

### Mantel Listrik Penangas

Mantel penangas digunakan untuk menanggaskan campuran di bawah kondisi refluks, meskipun juga dapat digunakan untuk distilasi. Setiap mantel hanya didesain untuk

menangaskan labu bulat ukuran tertentu, dan harus tidak digunakan untuk menangaskan bejana selain bentuk tersebut.

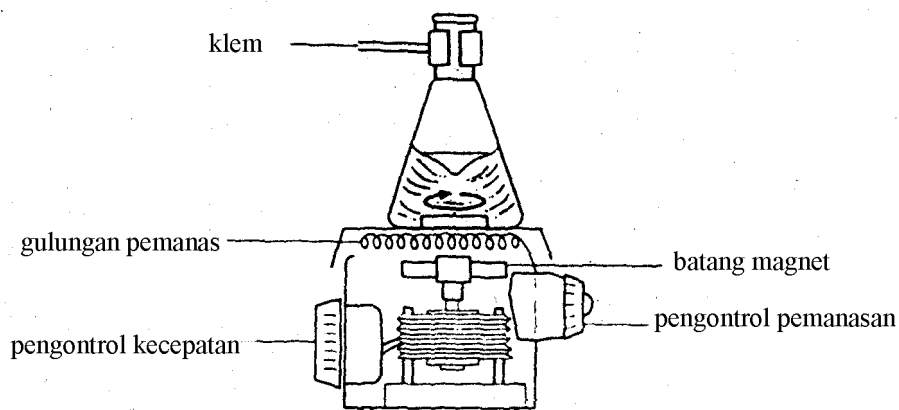


Gambar 1.3. Rangkaian refluks dengan menggunakan sebuah mantel.

Mantel harus dihubungkan ke suatu jenis pengontrol penangas dan jangan dihubungkan langsung ke *power supply*. Mantel memiliki kemampuan untuk penangasan temperatur tinggi, cenderung panas dengan cepat dan kadang melampaui panas yang diinginkan. Bila terjadi keadaan di mana campuran reaksi keluar karena kelewat panas maka mantel harus dipindahkan secepat mungkin. Cara yang paling baik untuk mengantisipasi kejadian ini adalah dengan mengklem alat lebih tinggi, kemudian mantel dipasang dari bawah (lihat Gambar 1.3).

### **Plat Panas dengan Pengaduk (*Stirrer Hotplates*)**

*Stirrer hotplates* didesain untuk penangasan labu beralas datar seperti erlenmeyer atau gelas piala, hal ini ideal sepanjang cairan yang dipanaskan tidak mudah terbakar (Gambar 1.4). Adanya pengaduk magnetik di dalam alat ini memungkinkan melakukan pengadukan secara efisien untuk pelarut yang tidak kental dengan memasukkan batang magnet ke dalam labu yang ukurannya sesuai.

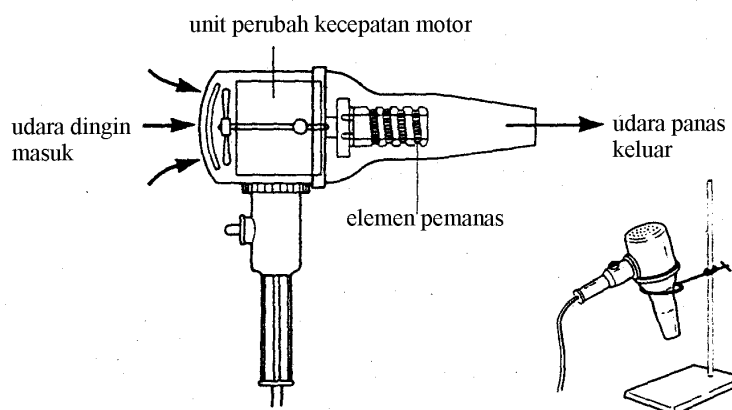


Gambar 1.4. Skema sebuah *stirrer hotplate*

Meskipun bentuknya tidak dapat digunakan untuk menangasakan labu alas bulat karena kontak antara labu dengan permukaan penangas sangat kecil, tetapi hal ini dapat ditanggulangi dengan mencelupkan labu ke dalam penangas minyak. *Stirrer hotplate* berguna untuk refluks dan distilasi sambil pengadukan.

### Pistol Udara Panas

Pistol udara panas digunakan sebagai suatu sumber panas yang dapat diarahkan langsung tepat ke bagian yang dipanaskan. Pistol dapat menghasilkan aliran udara panas, biasanya dengan dua kecepatan, demikian juga dengan penggunaan udara dingin. Setelah pistol digunakan, tidak boleh langsung diletakkan di atas meja tapi harus menunggu sampai dingin. Disarankan meletakkannya di atas cincin pendukung (*holster*) selama pistol masih panas.



Gambar 1.5. (a) Sebuah pistol udara panas komersil. (b) setelah pistol udara panas digunakan harus diletakkan di atas cincin pendukung.

Pistol udara panas sangat berguna untuk menghilangkan air dengan cepat dari alat-alat untuk reaksi yang kering, tetapi tidak membutuhkan kondisi yang benar-benar anhidrus. Kegunaan lain adalah untuk mengeringkan plat KLT dalam proses penampakan noda dengan agen penampak noda yang membutuhkan panas.

Alat standar pengering rambut adalah sebuah alat alternatif yang dapat digunakan sebagai pengganti pistol udara panas, meskipun tidak serba guna tetapi jauh lebih murah. Alat pengering rambut mengalirkan udara panas tidak sebanyak dengan pistol udara panas.

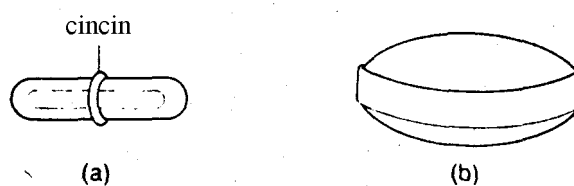
### 1.3 PENGADUKAN

Ada tiga cara utama melakukan pengadukan campuran, yaitu dengan tangan, dengan pengaduk magnet, dan dengan pengaduk mekanik. Hanya dua cara yang terakhir ini yang memuaskan untuk digunakan dalam berbagai kondisi.

#### Pengaduk Magnetik

Pengaduk magnetik adalah metode yang digunakan jika diperlukan pengadukan kontinyu dan waktu yang cukup lama. Teknik ini tidak dapat dilakukan untuk larutan atau campuran reaksi yang mengandung lebih banyak suspensi padat. Demikian pula jika volume larutan sudah melebihi 1 liter, pengadukan dengan cara ini sudah tidak efisien. Pengaduk magnetik dapat pula dirangkai dengan *hotplate*, dan gabungan alat ini merupakan alat yang serba-guna. Umumnya, semakin banyak volume zat yang diaduk, semakin besar kekuatan motor yang diperlukan dan semakin panjang batang magnet pengaduk yang diperlukan.

Bentuk batang magnet pengaduk bermacam-macam, demikian pula dimensinya. Salah satu seri di antaranya adalah berukuran panjang 10, 20, dan 30 mm (atau ½ dan 1 inci). Ada yang bentuknya bulat-panjang dengan bentuk cincin ditengahnya (Gambar 1.6 a) dan cocok untuk kebanyakan keperluan, ada pula yang berbentuk bola-ceper (Gambar 1.6 b) dan cocok untuk campuran reaksi yang volumenya besar.



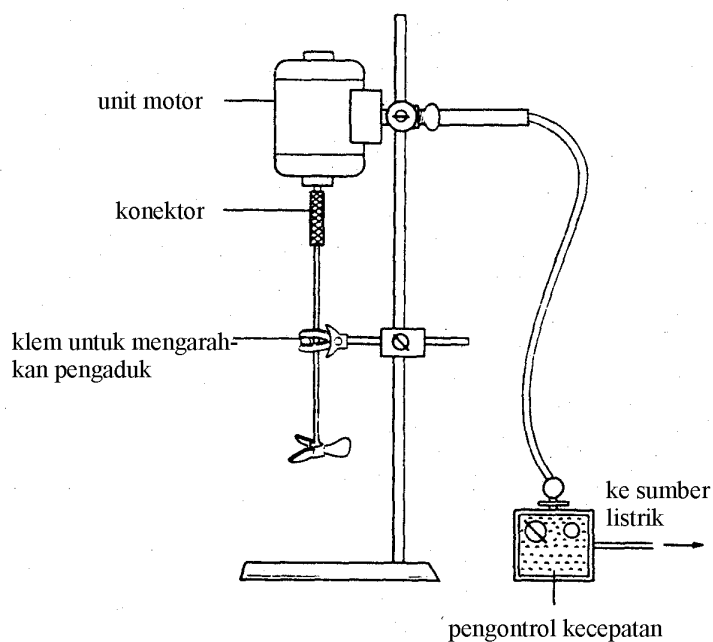
Gambar 1.6. Macam-macam bentuk batang magnet pengaduk

Batang selalu dilapisi dengan bahan pelapis, dan yang paling umum adalah yang dilapisi dengan bahan teflon, meskipun teflon akan menjadi hitam bila digunakan untuk mengaduk campuran reaksi yang melibatkan logam-logam alkali dalam amoniak cair. Warna batang magnet dapat kembali menjadi putih bila batang magnet pengaduk tersebut diregenerasi dengan larutan alkali 30 % (persen volume) hidrogen peroksida.

### Pengaduk Mekanik

Reaksi berskala besar atau campuran kental memerlukan tenaga yang besar pula dari sebuah motor eksternal untuk memutar pisau pengaduk. Sebaiknya motor yang digunakan memiliki pengontrol kecepatan dengan beberapa macam kecepatan, dan salah jenis daripada pengaduk tersebut diperlihatkan pada Gambar 1.7.

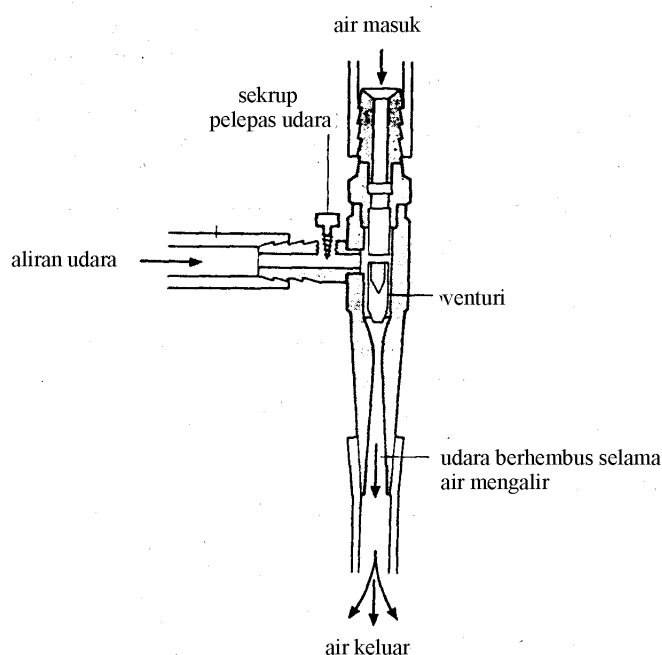
Batang pengaduk dapat terbuat dari gelas, logam atau teflon, dan susunan tangkai atau pisaunya bermacam-macam pula. Teflon merupakan bahan yang digunakan oleh hampir semua jenis pengaduk mekanik karena tidak mudah pecah jika ditempatkan di bawah tekanan (misalnya jika jatuh ke lantai), dan tidak mudah pula memecahkan labu bila digunakan pada labu gelas.



Gambar 1.7. Salah satu jeni pengaduk mekanik

## 1.4 POMPA VAKUM (VACUUM PUMPS)

Prosedur dalam laboratorium kimia organik yang umumnya memerlukan penurunan tekanan adalah penyaringan dengan saringan pengisap (*filtration with suction*) dan distilasi penurunan tekanan. Untuk pemakuman dalam prosedur-prosedur seperti itu digunakan aspirator air (*water aspirator*). Meskipun alat ini cukup sederhana (dengan penurunan tekanan hanya mencapai  $\pm 10\text{-}20$  mmHg) tapi penurunan tekanan sebesar itu biasanya sudah cukup untuk digunakan dalam distilasi penurunan tekanan.



Gambar 1.8. Skema aspirator air

Akan tetapi, untuk bahan-bahan bertitik didih sangat tinggi, atau pemurnian dengan metode sublimasi yang memerlukan penurunan tekanan hingga  $0,1\text{-}1,0$  mmHg, perlu alat pompa vakum yang disebut *oil immersion rotary vacuum pump*.

### Penggunaan Aspirator Air (*Water Aspirator*)

Meskipun aliran air yang melalui suatu kondensor tidak perlu kencang, namun untuk aspirator air tidak boleh digunakan aliran air yang kurang daripada aliran yang berupa hembusan kencang. Pada aliran air yang kencang itu, kran aliran udara yang ada pada lengan samping pipa dibuka (dengan sedikit memutar kran, udara akan keluar dengan kencang) dan kemudian tekanan dalam alat segera turun. Tutup aliran udara tersebut, kemudian amati besarnya penurunan tekanannya dengan menggunakan manometer. Untuk penyaringan hisap, kualitas kevakuman tidak terlalu penting; akan tetapi untuk distilasi

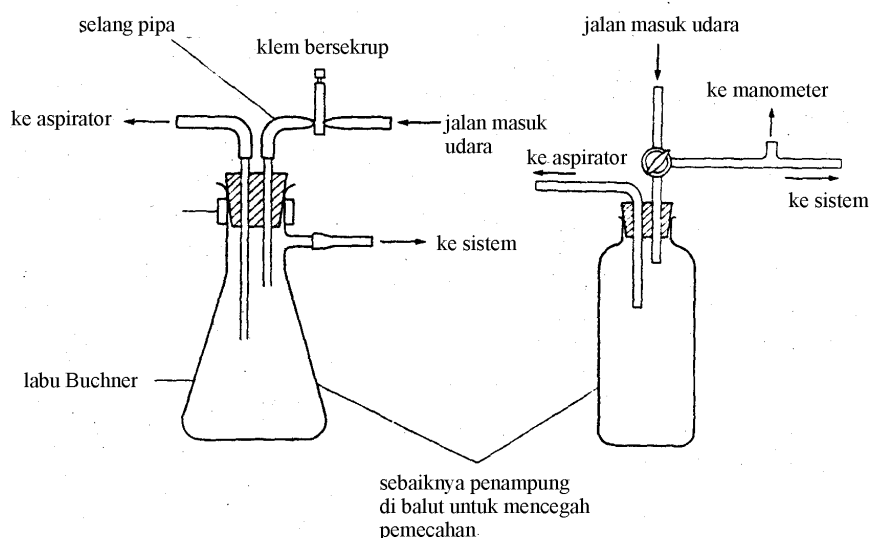
dengan penurunan tekanan, pencatatan tekanan secara tetap (reguler) sangat perlu dilakukan.

Tahap genting dalam pekerjaan dengan aspirator air adalah ketika alat pemakum ini dilepaskan. Sangat dianjurkan untuk menjaga agar aliran air ke dalam aspirator tetap berjalan sampai tekanan dalam sistem dibiarkan kembali ke tekanan atmosfer. Bila prosedur sederhana ini tidak dilakukan maka tak dapat dielakkan akan tersedotnya air kembali ke dalam labu atau alat.

Untuk penyaringan hisap, kadang cukup sederhana melepaskan tekanan tabung dari lengan samping sebelum menghentikan penghisapan, meskipun pekerjaan ini berisiko terjadinya tumpahan ketika tabung dilepaskan secara tiba-tiba dan udara lari ke dalam penampung. Prosedur yang benar untuk kedua pekerjaan penyaringan dan distilasi penurunan tekanan adalah membuka pelan-pelan lengan samping aspirator hingga pembacaan manometer terhadap tekanan dalam sistem meningkat pelan-pelan dan tetap. Dalam pekerjaan distilasi penurunan tekanan sebaiknya residu distilasi dibiarkan dingin terlebih dulu hingga mendekati temperatur kamar sebelum udara dibiarkan masuk.

### Perangkap Air (*The Water Trap*)

Bahaya tersedotnya air kembali ke dalam alat jika tekanan air turun secara tiba-tiba adalah suatu hal yang tetap sebagai masalah jika bekerja dengan aspirator air. Untuk pengamanan terhadap bahaya ini, sebuah perangkap air harus dipasang di antara alat dan aspirator air. Dua contoh sederhana diperlihatkan dalam Gambar 2.9.

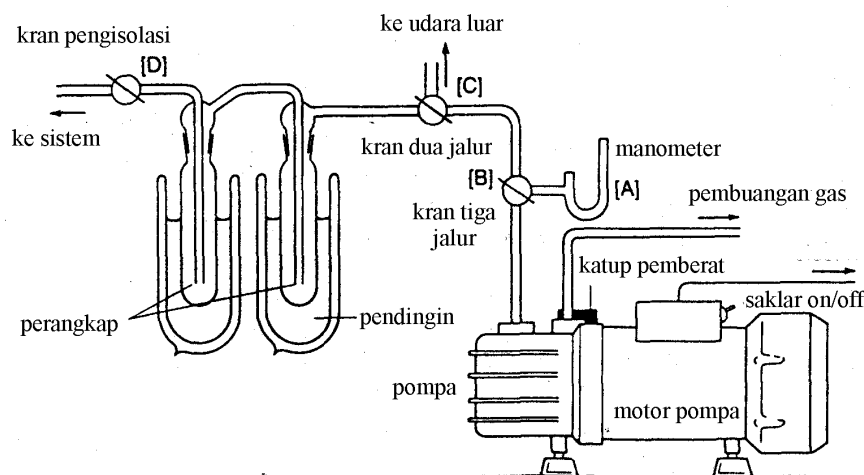


Gambar 1.9 Perangkap air

Modifikasi alternatif meliputi hubungan manometer atau jalan masuk udara ke dalam sistem. Jalan masuk udara ini sangat penting bilamana aspirator tidak memiliki lengan pelepasan tekanan (kran jalan udara masuk). Perangkat air di sini berfungsi sebagai pemisah antara alat dan aspirator, dan akan terisi dengan air jika terjadi peyedotan balik.

### **Pompa Vakum “Rotary” (*The Rotary Vacuum Pump*)**

Seringkali distilasi penurunan tekan memerlukan kevakuman yang lebih baik daripada kevakuman yang dapat dicapai dengan menggunakan aspirator air. Hal ini disebabkan oleh lebih rendahnya tekanan yang diperlukan, atau karena kevakuman yang dihasilkan dengan aspirator selalu berubah-ubah. Untuk keperluan ini maka lebih ideal dengan menggunakan pompa vakum *oil immersion rotary*.



Gambar 1.10 Skema susunan pompa vakum *rotary*

Seperti halnya dengan pompanya sendiri, peralatan tambahan disusun secara seri guna melindungi pompa, untuk mencapai pemakuman setinggi mungkin dan memudahkan pengukuran tekanan dalam sistem. Semua asesoris tersebut dihubungkan dengan suatu alat gelas yang sedikit rumit atau dengan pipa yang fleksibel, tapi susunan yang umum akan tampak seperti dalam Gambar 1.10.

### **Pengoperasian Pompa Vakum *Rotary***

Prosedur-prosedur berikut berusaha meliputi semua hal umum dan potensi bahaya yang menyertai bila menggunakan pompa vakum *rotary*. Meskipun demikian sangat dianjurkan untuk berkonsultasi dengan instruktur pada saat akan menggunakan alat tersebut, terutama pada saat baru pertama kali menggunakannya.

## **Pemakuman Sistem**

Sebelum menggunakan pompa *rotary* untuk memvakumkan alat distilasi, penting meyakini bahwa zat-zat volatil yang ada dalam sistem hanya dalam jumlah yang kecil, lalu dihubungkan dengan aspirator air untuk mengeluarkan zat-zat volatil tersebut. Perangkat yang dingin dapat saja mengakumulasi zat-zat volatil dalam jumlah yang kecil, tapi tidak aman untuk membiarkan zat-zat tersebut terakumulasi dalam perangkat air karena berpotensi resiko ledakan pada saat pengisian udara kembali di akhir distilasi. Setelah zat-zat volatil dikeluarkan dari sistem dengan menggunakan aspirator air, selanjutnya pemakuman dilakukan dengan pompa vakum *rotary*.

Perhatikan Gambar 1.10, isolasi pompa dari alat distilasi dengan menutup kran D, dari udara luar dengan menutup kran C, dan dari manometer dengan menutup kran B. Dengan posisi demikian itu dimaksudkan untuk terjadinya pemakuman pada perangkat. Jangan menambahkan zat pendingin ke dalam perangkat, tapi kalau menggunakan aseton-CO<sub>2</sub> padat, perangkat boleh diisi sepertiga bagian dengan aseton (lihat Gambar 1.10, **a**). Nyalakan pompa dan segera tambahkan CO<sub>2</sub> padat atau nitrogen cair ke dalam aseton secara hati-hati untuk menghindari percikan pendingin ke tubuh sendiri. Setelah kurang lebih 1 menit, periksa kualitas kevakuman dengan menggunakan manometer, kembalikan kran manometer ke posisi horizontal setelah memperoleh hasil pembacaan. Jika tarikan pompa sudah mencapai kevakuman yang memuaskan (paling kurang 1,0 mmHg), buka secara pelan-pelan kran D untuk memakumkan alat (gunakan pelindung!). Biarkan beberapa menit untuk menghilangkan zat-zat volatil yang tersisa dalam contoh sampai tekanan dalam sistem menjadi stabil, kemudian periksa ulang kevakuman dengan menggunakan manometer. Jika tekanan sudah memuaskan maka distilasi dapat dimulai. Jangan lupa memeriksa tekanan secara berkala selama berlangsungnya distilasi, dan memastikan apakah perangkat tidak perlu penambahan pendingin lagi (umumnya tidak perlu kecuali jika distilasi pernah dihentikan).

## **Mengakhiri Kevakuman**

Pada akhir distilasi, tutuplah kran D untuk mengisolasi alat dari pompa dan tunggu hingga labu distilasi menjadi dingin. Pastikan manometer berada pada posisi horizontal dan putar kran C sedemikian sehingga perangkat terisolasi tetapi pompa terbuka ke udara luar. Anda akan mendengarkan desisan udara yang melewati saluran keluar. Matikan pompa tanpa penanguhan. Jangan mematikan pompa selagi saluran masih dalam keadaan vakum,

karena hal itu dapat menyebabkan minyak dari pompa akan tersedot ke dalam saluran. Akhirnya buka kran D pelan-pelan. Untuk membiarkan udara masuk ke dalam alat.

## 1.5 Manometer

Jenis manometer yang digunakan tergantung pada derajat kevakuman yang diperlukan, apakah yang digunakan adalah aspirator air atau pompa minyak. Manometer untuk aspirator air perlu yang mampu mengukur tekanan dalam jangkauan 5-200 mmHg dengan ketepatan  $\pm 1$  mmHg, sedangkan manometer yang digunakan untuk pompa minyak normalnya mempunyai jangkauan 0,01-10 mmHg.

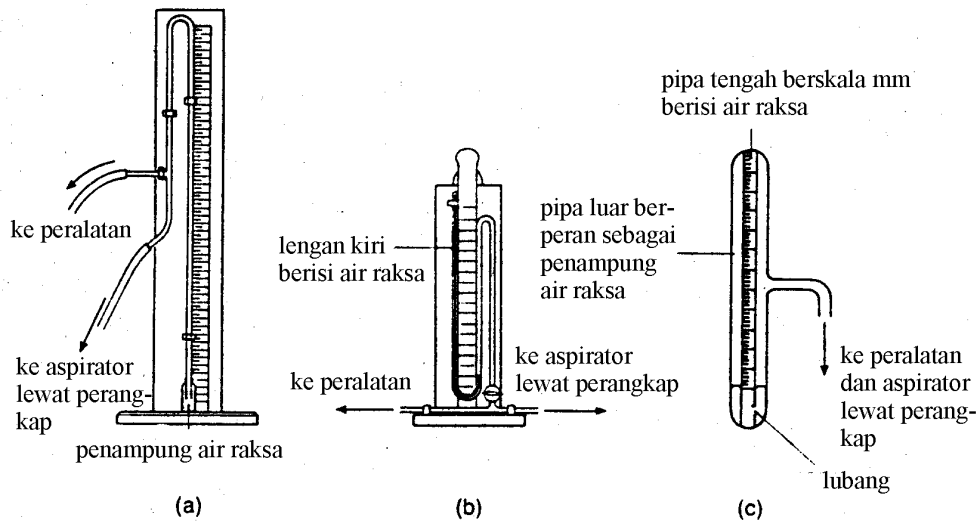
### Manometer yang Digunakan untuk Aspirator Air

Bentuk manometer yang paling sederhana terdiri atas sebuah pipa gelas U dengan satu lengan sepanjang  $\pm 1$  m dan satu lengan lebih pendek. Lengan panjang dipasang vertikal bersama meteran 1 m dan ujungnya dibenamkan ke dalam penampung air raksa. Lengan yang dihubungkan ke sebuah perangkap air (*water trap*) (Gambar 1.11, a). Tinggi air raksa dalam pipa adalah pengurangan dari tekanan atmosfer. Skala dimungkinkan berpindah-pindah sehingga nol dapat ditandai dengan garis pada tinggi cairan dalam wadah penampung dan tinggi air raksa dalam pipa dapat diukur langsung. Manometer jenis seperti ini mempunyai kecenderungan tidak stabil dan mudah pecah, dan karena itu perlu wadah air raksa yang lebih besar. Pecah dan terperciknyanya air raksa yang beracun ini adalah peristiwa yang umum terjadi pada alat seperti ini.

Manometer yang lebih aman dan akurat adalah yang bekerja atas prinsip pipa pendek U tersegel pada satu ujungnya dan diisi dengan air raksa. Susunan ini mempunyai kelebihan yaitu hanya sedikit air raksa yang diperlukan dan lebih mudah pembacaan penurunannya. Jangkauan kevakuman biasanya antara 0-100 mmHg dengan ketepatan  $\pm 0,5$  mm Hg, dan cukup memenuhi persyaratan dalam distilasi penurunan tekanan yang menggunakan aspirator air.

Ada dua bentuk yang umum untuk manometer yang menggunakan prinsip seperti ini. Pipa U (Gambar 1.11, b) mempunyai kecenderungan mengakumulasi udara dalam ujung yang tertutup dalam satu periode waktu dan sedikit kurang kompak dibandingkan dengan bentuk manometer yang menggunakan pipa konsentris (Gambar 1.11, c). Bentuk yang terakhir ini mempunyai lubang pada ujung bawah. Pipa luar bertindak sebagai penampung air raksa seperti lengan kedua pipa U. Pembacaan penurunan tekanan pada masing-masing

alat ini dapat diperoleh dengan membaca perbedaan tinggi air raksa antara dua bagian manometer.



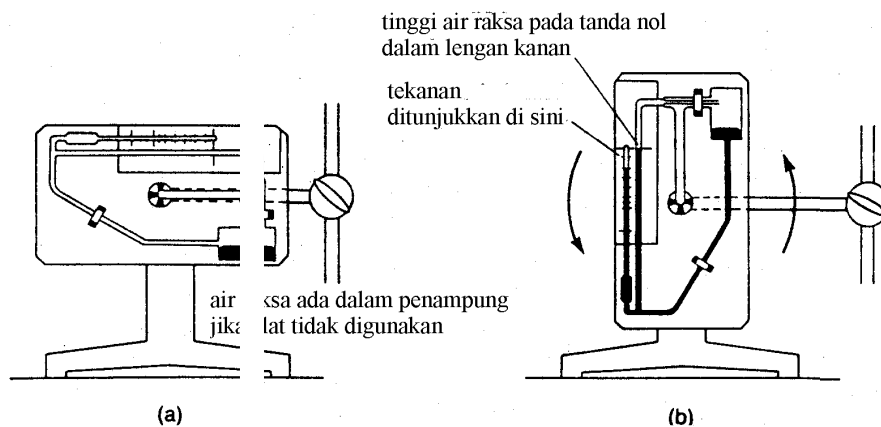
Gambar 1.11 Manometer sederhana yang digunakan dengan aspirator air.

Kekurangan yang paling serius dan umum dari kedua bentuk ini adalah bahaya pemecahan pipa yang mungkin terjadi ketika udara dibiarkan masuk kembali ke sistem dengan sangat cepat. Kembalinya udara ke dalam sistem dengan kecepatan tinggi menyebabkan air raksa juga kembali dengan cepat ke dalam pipa dan menghantam ujung pipa dengan kuat sehingga memecahkan gelas tersebut.

### Manometer yang Digunakan untuk Pompa Vakum *Rotary*

Ada satu bentuk manometer yang paling cocok untuk pengukuran tepat tekanan dalam jangkauan 0,1-10 mm Hg. Bentuk ini adalah meteran McLeod dan dijual secara komersial dengan nama Vacustat (Gambar 1.12). Jika alat tidak digunakan maka alat diposisikan datar dan air raksa tetap berada dalam wadah penampung (Gambar 1.12, a). Untuk membaca tekanan dalam sistem, meteran diputar ke posisi tegak dan air raksa masuk ke dalam kedua lengan (Gambar 1.12, b).

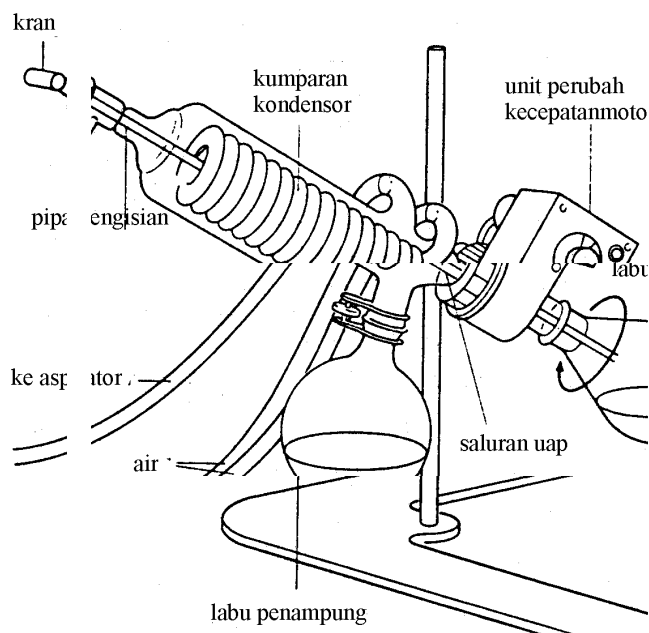
Pembacaan tinggi air raksa dalam lengan kanan menyatakan posisi nol, dan posisi tinggi air raksa dalam lengan kiri menyatakan tekanan dalam sistem. Jika tidak digunakan, meteran harus selalu dikembalikan pada posisi datar dan air raksa dibiarkan mengalir kembali ke penampung. Kalau tidak dikembalikan ke posisi datar akan berbahaya jika air raksa kembali menghantam dengan kuat ujung pipa gelas pada saat pelepasan kembali kevakuman sehingga pipa gelas pecah.



Gambar 1.12. Manometer *Vacostat*. (a) alat pada posisi datar jika tidak digunakan, (b) alat posisi tegak jika pembacaan tekanan dilakukan.

### 1.6 EVAPORATOR 'ROTARY'

Alat ini dirancang untuk memindahkan pelarut yang mudah menguap (volatile solvent) dalam jumlah yang besar dari larutan pada penurunan tekanan, meninggalkan komponen yang relatif tak mudah menguap. Evaporator 'Rotary' paling sering digunakan untuk memindahkan pelarut pada pekerjaan ekstraksi dan kromatografi yang biasa digunakan dalam mengisolasi produk reaksi. Perbedaan utama pekerjaan ini dengan kerja distilasi pengurangan tekanan adalah dilakukannya pemutaran labu distilasi selama pemindahan pelarut. Pemutaran ini mempunyai dua fungsi penting yakni mencegah resiko *bumping* dan meningkatkan kecepatan pemindahan pelarut.



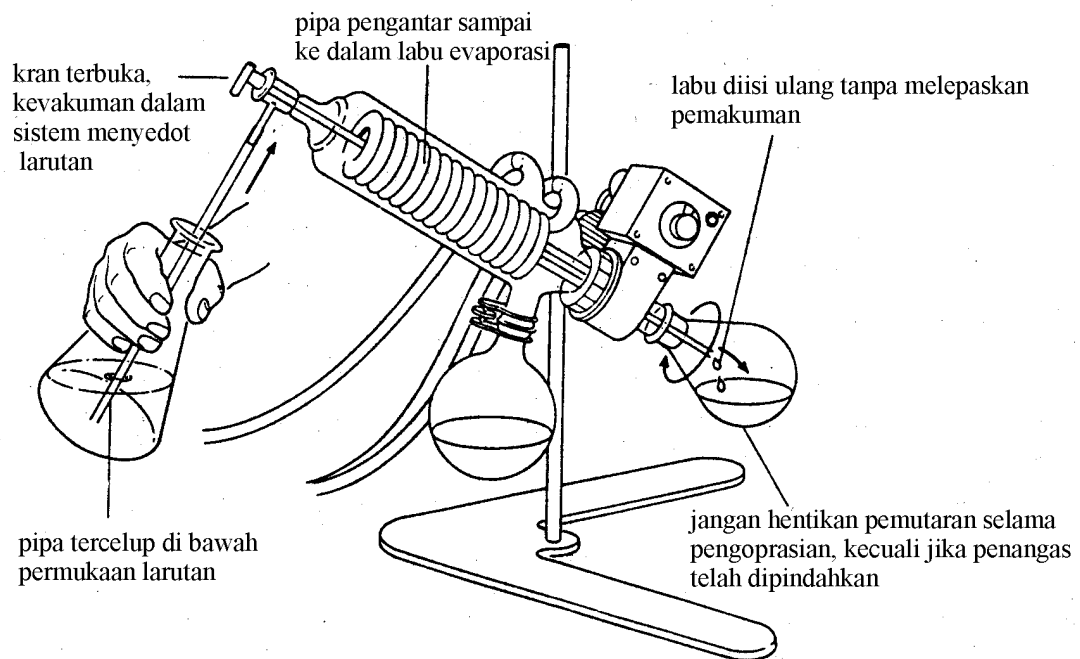
Gambar 1.13. Contoh jenis evaporator *Rotary*

### **Cara Menggunakan Evaporator Rotary**

Pastikan bahwa labu penampung pelarut kosong dan air mengalir melalui kondenser spiral pada kecepatan lambat dan tetap. Hidupkan aspirator air sampai kecepatan penuh dan kemudian pasang labu penguapan ke pipa penguapan, gunakan jepitan untuk memastikan bahwa labu telah terpasang dengan kuat pada pipa penguapan. Topang labu dengan tangan secara pelan-pelan, mulai pemutaran dan tutup kran yang ada pada puncak kondenser. Jika manometer telah menunjukkan penurunan tekanan dalam sistem sudah cukup berarti, maka tangan anda sudah aman dipindahkan dari bawah labu (labu sudah tidak diragukan lagi untuk lepas). Jika campuran sudah mulai mendidih dengan tidak terkontrol, bukalah kran di atas kondenser dan biarkan udara masuk ke dalam sistem secara pelan-pelan, kemudian tutup kran tersebut kembali. Hal ini boleh dilakukan secara berulang-ulang bila memang perlu. Apabila penguapan telah stabil maka labu penguapan dapat dihangatkan dengan penangas air (bila dianggap perlu). Hati-hati memanaskan labu penguapan jika pelarut bersifat sangat volatil. Dengan pelarut yang sangat volatil, pada permulaan disarankan menggunakan pendingin air dingin dan kemudian membiarkan pelan-pelan menjadi hangat selama pemindahan pelarut berlangsung.

Jika volume pelarut yang akan dipindahkan sangat besar jumlahnya dibanding dengan volume labu penguapan yang digunakan (seharusnya tidak mengisi labu lebih dari seperempat bagian volume labu), dimungkinkan memasukkan larutan tambahan bila kran pada puncak kondenser dipasang pipa panjang yang mencapai ke dalam labu penguapan. Sambung bagian luar kran tersebut dengan pipa dan celupkan pipa ke dalam larutan tambahan (Gambar 1.14). Dengan membuka kran pelan-pelan maka larutan akan masuk ke dalam labu penguapan, dan pemindahan pelarut dapat dilanjutkan lagi.

Jika pelarut yang telah dipindahkan sudah dianggap cukup, hentikan pemutaran labu dan angkat dari penangas. Buka kran untuk membiarkan udara masuk ke dalam sistem, topang labu penguapan dengan tangan, lepaskan labu dan matikan aspirator dan kondenser air. Kosongkan labu penampung pelarut dengan menuang ke dalam wadah yang telah tersedia (jangan buang langsung ke bak pembuangan!) dan periksa apakah tidak ada lagi zat yang tertinggal menempel pada pipa penguapan karena hal ini bukan hanya mengurangi perolehan hasil, tetapi juga dapat mengotori contoh pengguna berikutnya.



Gambar 1.14. Prosedur untuk melanjutkan pemindahan pelarut dengan menggunakan Ovaporator 'Rotary'.

### Soal Latihan

1. Di dalam teknik laboratorium, penangas adalah salah satu alat yang digunakan. Apa saja persyaratan penangas yang baik untuk digunakan dalam Laboratorium Kimia Organik? Jelaskan mengapa harus demikian!
2. Apakah perbedaan alat penangas air dan penangas uap? Jelaskan!
3. Di dalam mengerjakan sampel, salah satu cara yang digunakan adalah pengadukan. Apakah tujuan pengadukan? Jelaskan metode pengadukan yang digunakan terhadap campuran suatu sampel yang kuantitasnya besar, dan sampel yang kuantitasnya kecil.
4. Sebutkan pada prosedur apa saja di dalam laboratorium kimia organik di mana pompa vakum digunakan! Jelaskan apa maksud penggunaan tersebut!
5. Apakah tujuan dilakukannya pemutaran labu distilasi selama pemindahan pelarut di dalam teknik evaporasi?

## BAB II

### PENENTUAN SIFAT FISIK SENYAWA ORGANIK

#### 2.1 PENDAHULUAN

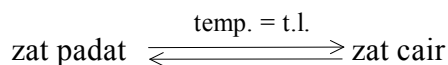
Titik leleh suatu zat murni adalah temperatur pada tekanan 1 atm di mana fase cair dan fase padat senyawa tersebut ada dalam keadaan berkesetimbangan. Jika energi termal yang digunakan pada suatu padatan murni sama dengan energi kisi yang mengikat bersama satuan-satuan molekul kristal maka molekul-molekul kisi kristal lepas dari lingkungan yang keteratannya tinggi. Temperatur di sini diperlukan untuk perubahan dari molekul-molekul yang susunannya teratur dalam kristal menjadi kondisi yang tidak teratur.

Dalam bab ini akan dibahas mengenai penentuan sifat fisika sebagai uji pendahuluan dari senyawa yang belum diketahui (unknown). Selain itu dipelajari pula metode penentuan sifat fisika yang biasa digunakan di dalam teknik laboratorium.

Dalam kegiatan laboratorium atau penelitian, pengetahuan ini dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik. Pengetahuan ini diaplikasikan secara langsung dengan mempelajari karakter dan metode karakterisasi senyawa yang belum diketahui sehingga dapat diperoleh suatu bentuk informasi baru dari komponen-komponen yang terdapat di dalam produk bahan alam.

#### 2.2 PENENTUAN TITIK LELEH

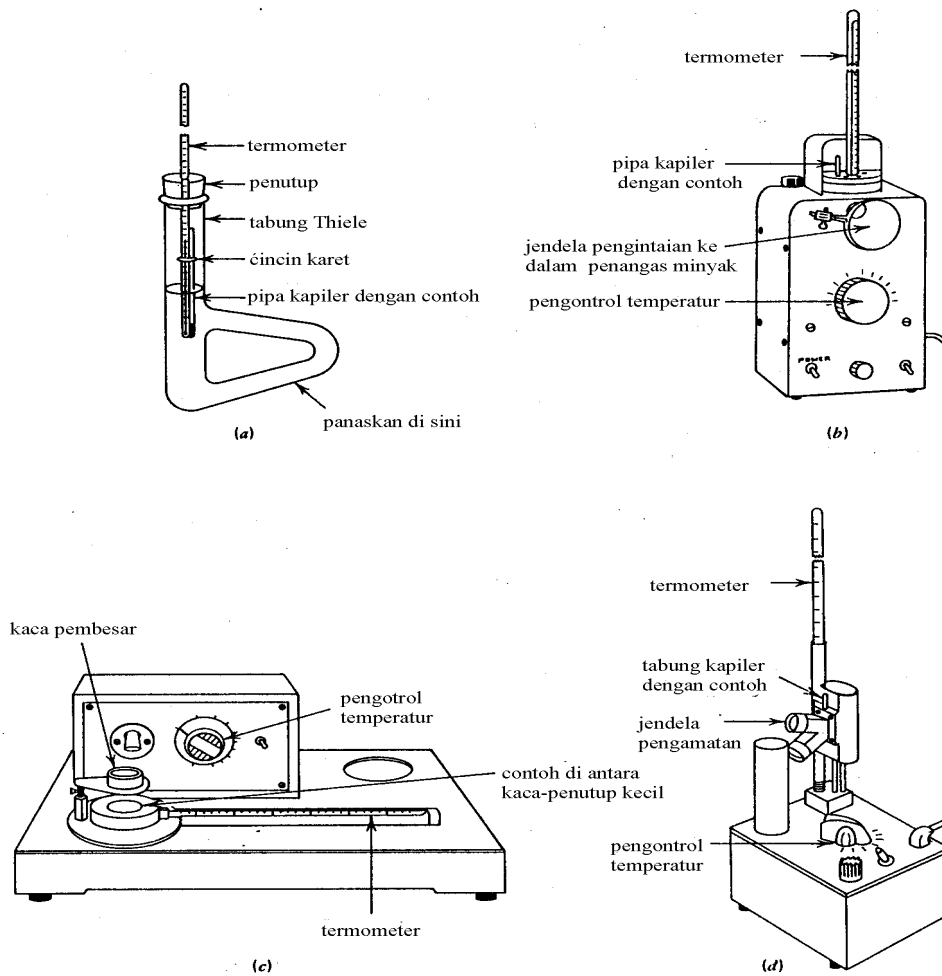
Titik leleh mencerminkan ukuran kekuatan tarik-menarik antara molekul-molekul. Semakin tinggi titik leleh, semakin kuat tarik-menarik tersebut. Untuk molekul-molekul yang berat molekulnya sama, semakin polar senyawa tersebut dan semakin simetris struktur molekulnya, semakin tinggi pula titik lelehnya. Jadi titik leleh suatu senyawa memberikan informasi tentang satu dimensi fisik struktur molekul.



Titik leleh suatu senyawa murni ditentukan dengan mengamati temperatur pada mana terjadi perubahan : padat  $\rightleftharpoons$  cair. Sejumlah kecil padatan kering yang telah digerus ditempatkan pada gelas arloji, masukkan padatan tersebut ke mulut tabung kapiler dengan cara menotol-notolkan tabung di atas padatan. Untuk memasukkan padatan ke dalam ke dasar tabung kapiler, ambil pipa gelas sepanjang 50 cm dan letakkan di atas meja dengan

posisi tegak, jatuhkan tabung kapiler berulang-ulang hingga padatan sampai ke dasar tabung. Ulangi sampai tinggi padatan dalam tabung kapiler mencapai kurang lebih 3 mm. Tempatkan tabung kapiler pada alat penentu titik lebur untuk memberikan panas secara merata pada pipa kapiler. Temperatur di mana cairan mulai tampak dan temperatur di mana padatan tidak tampak lagi menyatakan jarak titik titik leleh.

Pelaratan yang umum digunakan untuk memperoleh titik leleh digambarkan dalam Gambar 2.1. Masing-masing sistem dirancang untuk memanaskan contoh secara merata hingga meleleh dan memberikan jendela yang cukup untuk mengamati contoh.

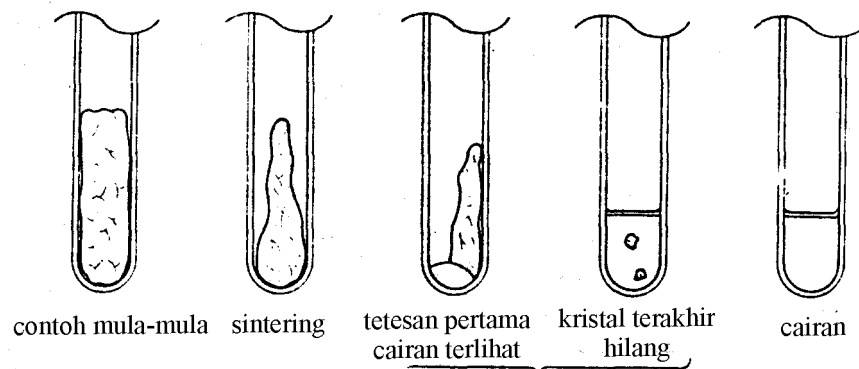


Gambar 2.1 Peralatan titik leleh yang umum

Tabung Thiele adalah suatu penangas minyak yang memerlukan pemanasan luar seperti lampu Bunsen. Tabung ini mempunyai lengan untuk tempat sirkulasi minyak panas sehingga perubahan temperatur terjadi secara merata. Jika digunakan minyak mineral, tempertur penangas minyak seharusnya tidak melampaui 180°C. Jika diperlukan temperatur di atas 300 °C maka dapat digunakan cairan silikon sebagai penangas.

Peralatan titik leleh Thomas-Hoover (**b**) menggunakan penangas minyak listrik dan terdapat sebuah jendela di mana contoh dalam kapiler dapat terlihat dengan jelas, tinggi air raksa dalam termometer diamati melalui periskop. Peralatan titik leleh Fisher-Johns dan Mel-Temp (**d**) mempunyai penangas listrik pelat panas (balok pemanas) yang memanaskan contoh dalam kapiler secara merata (peralatan Mel-Temp), atau di antara slide mikroskop (peralatan Fisher-Johns, **a**). Sebuah transformer variasi voltase digunakan dalam penangas listrik untuk mengubah kecepatan pemanasan. Penangas harus selalu dimatikan setelah titik leleh diperoleh.

Tanda pertama bahwa contoh hampir meleleh adalah biasanya terjadi kontraksi pada volume contoh, yang mana dapat menghasilkan terdorongnya contoh menjauh dari dinding tabung, meskipun tidak ada cairan yang tampak pada saat itu. Fenomena ini disebut *sintering* dan temperatur pada saat terjadinya seharusnya dicatat. Tetesan pertama cairan seharusnya terlihat pada beberapa derajat dalam *sintering* dan temperatur itu dipilih sebagai awal pelelehan. Temperatur di mana lengkapnya pelelehan adalah pada saat padatan sudah mulai tidak terlihat. Kedua pembacaan itu dinyatakan sebagai jarak titik leleh (Gambar 2.2).



Gambar 2.2. Jenis perubahan di sekitar titik leleh

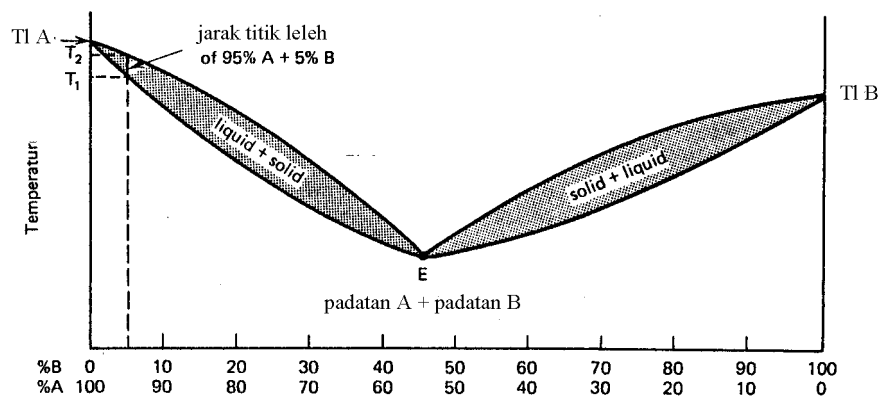
Titik leleh dan jarak titik leleh suatu padatan tergantung pada kecepatan pemanasan dan ketepatan termometer yang digunakan, demikian juga dengan sifat contoh. Kecepatan pemanasan seharusnya dikontrol sedemikian sehingga kecepatan meningkatnya temperatur dalam daerah sekitar  $5^\circ$  sebelum titik leleh adalah sekitar  $2^\circ\text{C}$  per menit. Kecepatan yang lebih tinggi akan membuat contoh dalam tabung kapiler tidak berkesetimbangan termal

dengan permukaan penangas. Termometer juga harus dikalibrasi dengan menggunakannya mengukur titik leleh dan jarak titik leleh suatu padatan murni yang telah diketahui titik lelehnya.

### Jarak Titik Leleh sebagai suatu Kriteria untuk Kemurnian

Contoh padat suatu senyawa murni biasanya hanya bentuk kristal dan meleleh dalam jarak yang tajam, biasanya kurang dari  $1^{\circ}\text{C}$ . Suatu jarak yang lebih besar dari  $2^{\circ}\text{C}$  biasanya menunjukkan adanya pengotor. Sebuah campuran padatan biasanya memperlihatkan titik leleh yang berbeda jauh dengan titik leleh komponen-komponen murninya. Pengotor umumnya menyebabkan penurunan titik leleh dan melebarkan jarak titik leleh.

Diagram fase cair-padat (alur temperatur lawan komposisi) yang ditunjukkan dalam Gambar 2.3 menggambarkan perilaku fase campuran yang terdiri atas dua komponen padatan. Zat A dan B mempunyai titik leleh yang tajam dan tidak berubah dengan rekristalisasi berulang-ulang. Di sisi lain, suatu campuran 95% A + 5% B mempunyai titik leleh berjarak lebar dan sebuah titik leleh yang lebih rendah daripada titik leleh A murni, campuran padatan ini mulai meleleh pada  $T_1$  dan antara  $T_1$  dan  $T_2$  campuran padatan tersebut ada dalam kesetimbangan dengan fase cair. Rekristalisasi campuran 95% A/5% B yang mengubah persentase komposisi B dalam A, juga mengubah titik leleh dan jarak titik lelehnya. Hanya komposisi yang dinyatakan dengan titik E (*eutectic composition*) akan mempunyai titik leleh tajam, akan tetapi perubahan komposisi oleh rekristalisasi akan mengubah perilaku titik lelehnya.



Gambar 2.3. Diagram fase cairan-padatan untuk sebuah campuran padatan dua komponen.

Prilaku titik leleh suatu contoh dapat digunakan sebagai suatu kriteria kemurnian suatu senyawa, jika suatu senyawa murni dikenal mempunyai titik leleh yang tajam yang tidak berubah oleh rekristalisasi berulang-ulang.

### **Penggunaan Titik Leleh dalam Mengidentifikasi Struktur Suatu Senyawa**

Titik leleh suatu senyawa padat dapat memberikan petunjuk derajat kemurniannya dan dapat juga membantu dalam mengidentifikasinya. Meskipun tidak selalu benar, tapi dapat dipertimbangkan bahwa jarak titik leleh yang tajam ( $<2^{\circ}\text{C}$ ), yakni antara mulai tampak titik-titik cairan dalam contoh sampai tidak tampak lagi padatan sedikitpun memberikan petunjuk yang dapat dipercaya bahwa senyawa tersebut adalah murni. Sangat jarang suatu campuran dapat memberikan titik leleh yang tajam. Titik leleh yang lebar memberikan gejala bahwa zat kurang murni.

Suatu senyawa murni yang strukturnya tidak diketahui dapat diidentifikasi dengan cara membandingkan titik lelehnya dengan senyawa yang telah diketahui strukturnya. Perlu diingat bahwa hanya senyawa bertitik leleh sempitlah yang dapat diidentifikasi berdasarkan sifat fisik tersebut. Meskipun banyak senyawa yang telah diketahui mempunyai titik leleh yang identik dengan titik leleh senyawa tak dikenal (senyawa anu), tapi jika kedua senyawa tidak sama maka penambahan senyawa yang telah diketahui strukturnya kepada senyawa tak diketahui akan memberikan penurunan titik leleh. *Jika dua senyawa adalah identik, titik leleh campuran dua senyawa tersebut tidak akan lebih rendah daripada titik leleh komponen-komponen murninya. Jika dua senyawa tidak identik, titik leleh campurannya akan turun dan jarak titik lelehnya akan menjadi lebar.*

### **2.3 PENENTUAN TITIK DIDIH**

Jika suatu cairan dimasukkan ke dalam sebuah wadah dengan tidak sampai penuh, maka ada gas di atas cairan tersebut, molekul-molekul akan cenderung lepas menuju keadaan uap. Dengan demikian, konsentrasi molekul uap di dalam fase uap akan meningkat, katakanlah pada temperatur tetap, lama kelamaan molekul-molekul akan kembali ke fase cair sampai pada kecepatan lepas dan kembalinya molekul menjadi sama, artinya suatu kesetimbangan telah tercapai. Tekanan molekul-molekul dalam keadaan uap ketika kesetimbangan telah tercapai disebut **tekanan uap** cairan pada temperatur percobaan.

Titik didih adalah temperatur pada mana tekanan uap cairan persis sama dengan tekanan atmosfer (760 mm Hg pada kondisi standar). Ketika titik ini tercapai, perubahan dramatis terjadi: temperatur tidak akan lebih jauh naik dalam merespon panas yang terus

menerus masuk; akhirnya panas tersebut semata-mata digunakan untuk menguapkan cairan. Suatu fenomena akan jelas terjadi, yakni pembentukan gelembung (luapan) dalam cairan, tumbuh dan naik ke atas permukaan. Gelembung adalah kantong-kantong gas dalam cairan yang dapat ada karena tekanan uap cairan yang menyelimuti cairan lebih besar daripada jumlah tekanan atmosfer dan tekanan hidrostatis cairan itu sendiri. Jadi saat tekanan uap muncul dan tekanan hidrostatis menurun, maka gelembung tumbuh. Gelembung seperti itu tidak akan mudah mulai kecuali mereka mempunyai inti atau titik acuan, biasanya yang menjadi inti adalah kantong-kantong uap atau gas permanen pada suatu lubang atau permukaan wadah yang tak terbasahi cairan. Gerakan mengocok yang terjadi ketika suatu cairan mendidih dengan baik akan menjamin cepatnya penyebaran panas dan cepatnya uap masuk ke dalam cairan sebagai sumber inti penguapan selanjutnya. Jika titik acuan tidak tersedia, seperti dalam bejana yang sangat halus dan bersih, cairan cenderung menjadi kelewat panas (*superheating*) sampai suatu temperatur dicapai di mana sebuah inti pembentukan gelembung terbentuk secara spontan dalam cairan. Proses pendidihan akan segera mulai, gelembung tumbuh menyerupai ledakan, memercikan cairan panas di sekitarnya, karena tekanan uap cairan kelewat panas lebih besar daripada tekanan atmosfer. Peristiwa ini adalah tanda bahaya dan bahkan bersifat ledakan, disebut *bumping*.

Cairan murni yang mendidih tanpa dekomposisi akan memiliki titik didih yang tetap dan tajam, dan tidak akan meninggalkan residu pada labu distilasi sampai kering. Akan tetapi sangat rentan terhadap fluktuasi tekanan atmosfer dan berakibat titik didih yang ditentukan melalui percobaan akan berbeda beberapa derajat dengan yang ada dalam literatur.

Ketika tekanan barometrik agak berbeda dari 760 mm Hg, titik didih suatu cairan organik akan berubah dari yang ditentukan pada 760 mm Hg; sebaliknya, akan memungkinkan untuk memperkirakan titik didih pada 760 mm Hg dari titik didih yang teramati pada tekanan yang sedikit berbeda. Dalam hal ini, dapat digunakan hukum Craft,  $\Delta T = T\Delta p/10^4$ , dengan :

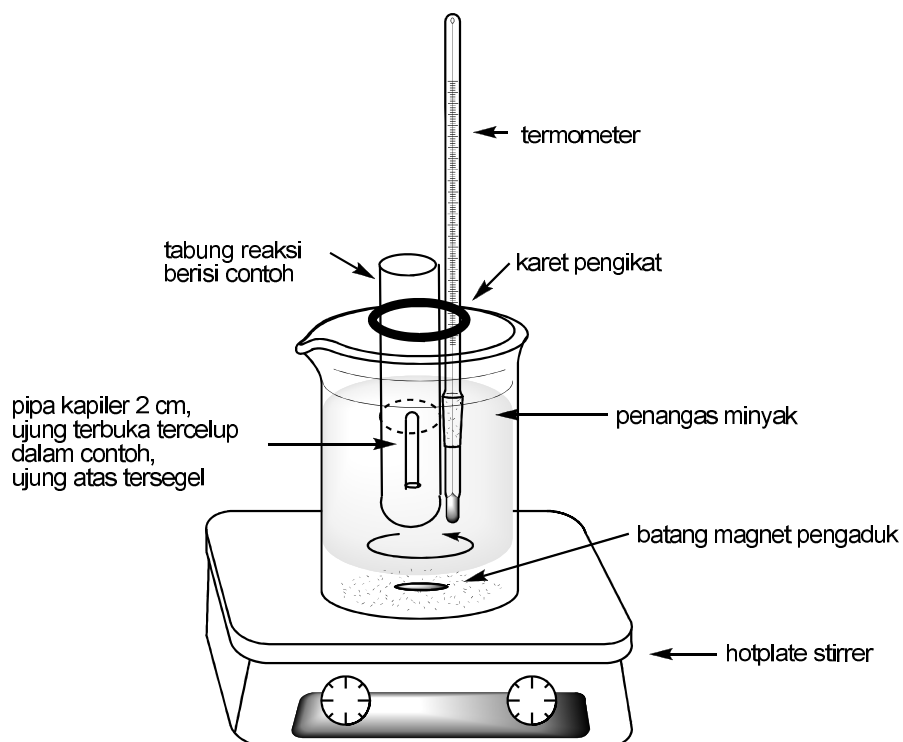
$$\Delta T = (\text{td. pada 760 mm Hg}) - (\text{td. Pada tekanan barometrik})$$

$$\Delta p = (760) - (\text{tekanan barometrik dalam mm Hg})$$

$$T = \text{titik didih dalam } ^\circ\text{K}$$

## Cara Penentuan Titik Didih

Jika volume senyawa cair cukup ( $> 5$  mL), titik didih cairan dapat ditentukan langsung dengan mendidihkan pelan-pelan dari tabung berbentuk buah pear dalam alat distilasi biasa seperti yang digambarkan dalam Gambar 7.1 Bab VII, catat temperatur yang tetap di atas Claisen selama senyawa mendidih. Untuk jumlah senyawa cair yang kecil (0,5-3,0 mL), zat harus dididihkan dalam alat seperti Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Penentuan titik didih skala mikro

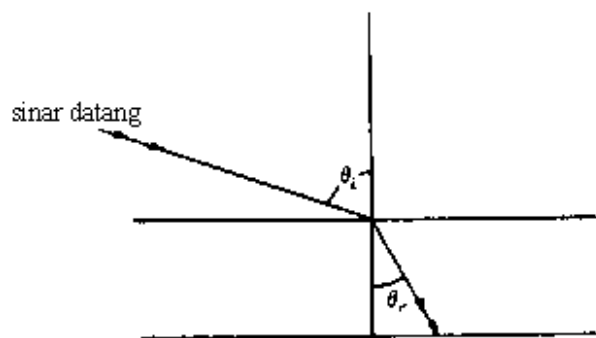
Segel salah satu ujung pipa gelas yang panjangnya 5 cm dan berdiameter-dalam 4 mm dan diikat bersama termometer dengan menggunakan karet. Segel salah ujung pipa kapiler, potong sepanjang 2 cm masukkan dengan cara terbalik (ujung terbuka lebih dulu) ke dalam pipa pendidihan. Celupkan termometer dan tabung pendidihan ke dalam penangas minyak untuk pemanasan, pastikan bahwa karet pengikat tidak tercelup ke dalam minyak.

Panaskan penangas minyak dan diaduk dengan pengaduk magnet, amati dengan hati-hati ujung pipa yang ada di dalam. Mula-mula terlihat aliran udara dengan arah tidak teratur meninggalkan pipa, tetapi akhirnya diganti dengan suatu aliran gelembung yang cepat dan tetap sebagaimana cairan tersebut mencapai titik didihnya. Pada titik ini,

hentikan pemanasan tetapi biarkan contoh masih dalam penangas minyak, saat itu temperatur akan terus naik selama beberapa waktu, tergantung pada kecepatan pemanasan dan temperatur sebenarnya di dalam penangas. Saat temperatur mulai turun, amati tabung lebih dengan dan catat temperatur pada saat aliran gelembung mulai berhenti dan cairan mulai naik di dalam pipa kapiler, titik ini adalah titik didih cairan tersebut. Setelah temperatur penangas berada pada 20°C di bawah titik didih, pipa kapiler 2 cm kedua dapat dimasukkan ke dalam cairan, dan ulangi prosedur dengan menggunakan pipa kapiler baru tersebut untuk memperoleh harga titik didih yang lebih meyakinkan. *Jangan lupa mencatat tekanan atmosfer ketika penentuan titik didih dilakukan.*

## 2.4 PENGUKURAN INDEKS BIAS

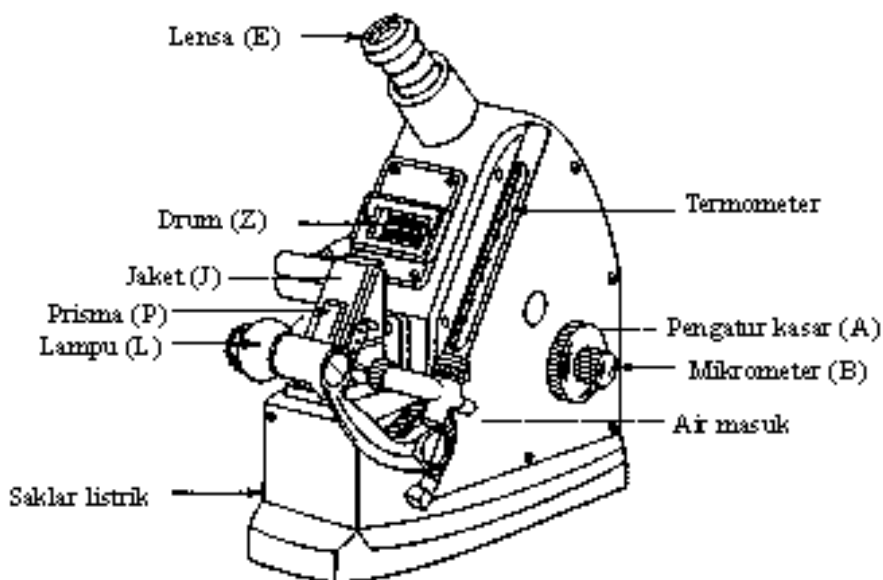
Indeks bias adalah ukuran perbandingan antara kecepatan sinar dalam udara terhadap kecepatan sinar dalam zat yang dianalisis. Akibat perubahan kecepatan sinar jika sinar dilewatkan dari satu medium ke medium yang lain, seberkas sinar akan membelok jika sudut datang dibuat tidak 90° terhadap permukaan medium (Gambar 2.5). Hukum Snell menyatakan bahwa  $n \sin \theta = n' \sin \theta'$ ; dengan  $\theta$  dan  $\theta'$  berturut-turut adalah sudut yang dibuat antara berkas sinar dengan garis tegak lurus permukaan medium, dan  $n$  dan  $n'$  adalah indeks bias di dalam media. (Harga  $n$  dalam udara tentu saja = 1).



Gambar 2.5 Ilustrasi hukum Snell

Refraktometer Abbe (Gambar 2.6) dalam mana temperatur dikontrol dengan sirkulasi air, menggunakan sinar putih yang dikoreksi dengan sistem optik menghasilkan harga indeks bias yang ekuivalen dengan harga yang diperoleh dengan sinar murni garis natrium D ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). Refraktometer dikalibrasi untuk menghasilkan indeks bias yang valid dalam menyatakan indeks bias antara 1,3 dan 1,7, karena umumnya senyawa organik

mempunyai indeks bias pada kisaran tersebut. Harga indeks bias menurun dengan meningkatnya temperatur. Meskipun variasi indeks bias yang disebabkan perubahan temperatur sedikit berbeda untuk senyawa organik yang berbeda. Karena itu harga indeks bias suatu senyawa sering kali dituliskan bersama panjang gelombang sinar dan temperatur pengukuran. Sebagai contoh:  $n_D^{25} = 1,3524$ .



Gambar 2.6 Refraktometer 3L Abbe

Indeks bias suatu senyawa sangat sensitif terhadap adanya pengotor. Kecuali telah dimurnikan dengan hati-hati, Indeks bias suatu senyawa anu (tak diketahui) yang masih kotor akan bersesuaian dalam selisih  $\pm 0,001$  dengan harga indeks bias dalam literatur untuk senyawa yang telah diketahui.

Ukuran indeks bias adalah suatu teknik yang sangat penting terhadap analisis cairan campuran biner. Meskipun akhir-akhir ini banyak metode analisis yang diperkenalkan telah mengurangi peranan metode refraktometri, akan tetapi metode ini masih berharga dalam mengidentifikasi sifat-sifat senyawa. Harga indeks bias berbagai macam cairan dapat ditemukan dalam handbook kimia. Indeks bias berhubungan dengan struktur molekul, kadang-kadang membantu dalam menentukan sifat-sifat senyawa melalui perhitungan *pembiasan molar*. *Pembiasan molar* dinyatakan sebagai:

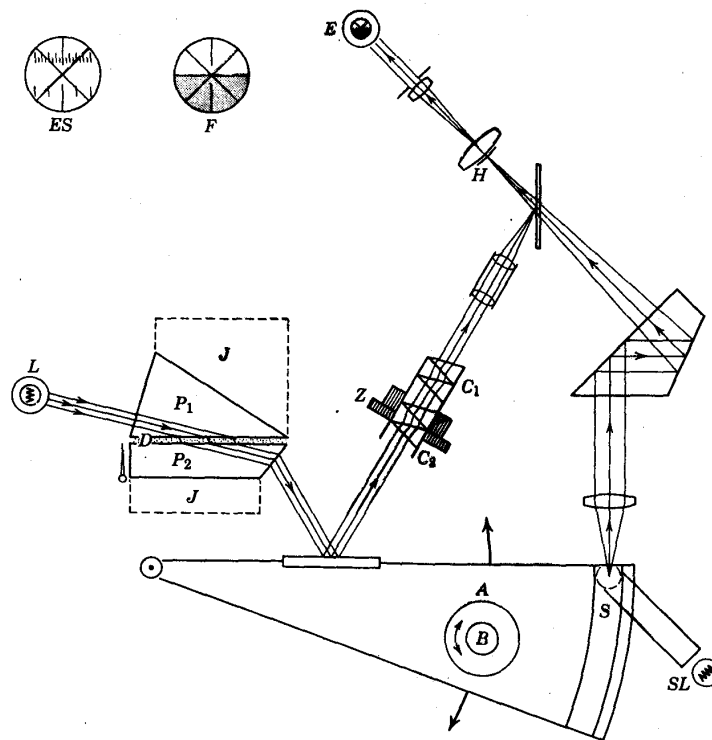
$$R_D = \frac{(n_D^2 - 1)m}{(n_D^2 + 2)d}$$

dengan  $m$  adalah berat molekul, dan  $d$  adalah kerapatan.

Pembiasan molar (juga disebut pembiasan molekul) adalah suatu sifat yang mendekati penjumlahan. Sebagai contoh, harga untuk  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$ , dan  $\text{I}$  berturut-turut adalah 5,65; 4,65; 2,55; dan 13,95. Dari harga tersebut kita menghitung suatu perubahan pembiasan molar +11,40 dari etanol ke iodoetana. Kenaikan kerapatan bersama-sama yang terlibat dalam perubahan kimia tidak cukup untuk mengimbangi kenaikan yang besar dalam pembiasan molar; jadi kita dapat mengantisipasi kenaikan ukuran indeks bias.

### Cara Kerja Refraktometer 3L Abbe

Air pada  $20^\circ\text{C}$  dibiarkan mengalir melalui jaket ( $J$ ) yang menyelimuti prisma ( $P_1, P_2$ ) (Gambar 2.7). Jika contoh cair mudah mengalir dengan bebas, contoh tersebut dimasukkan dengan bantuan pipet melalui salah satu celah di samping prisma ( $D$ ). Jika contoh kental, prisma atas di angkat dan beberapa tetes contoh dioleskan di atas prisma ( $P_2$ ) dengan pengoles yang terbuat daripada kayu. Prisma ditutup pelan-pelan, cairan lebih dilap. Lampu ( $L$ ) dihidupkan. Sambil mengamati lewat jendela ( $E$ ), pengatur ( $A$ ) diputar dan posisi lampu ( $L$ ) juga di atur sehingga diperoleh bidang sinar yang merata. Jendela ( $E$ ) difokuskan pada garis hitam melintang ( $H$ ) dan putar ( $A$ ) ke suatu arah sehingga garis pembagi ada di antara terang dan gelap dengan berpusat garis pembagi.



Gambar 2.7 Skema sistem optik refraktometer 3L Abbe

Biasanya garis batas berwarna, dan ini dihilangkan dengan memutar (*Z*) hingga garis pembatas hitam putih menjadi tegas. Setelah diperoleh garis batas yang tegas, pengatur (*B*) diputar sehingga garis pembagi benar-benar ada pada pusat seperti terlihat pada (*F*). Kemudian saklar pada sisi kiri alat ditekan hingga menimbulkan penyinaran pada skala (*S*). Indeks bias untuk garis natrium D dibaca hingga tiga desimal dalam jendela (*ES*) dan angka keempat diperkirakan. Hasilnya dicatat dalam bentuk seperti berikut :

$$n_D^{20} = 1,4357$$

Pada waktu yang sama indeks terbaca, pembacaan di dalam tabung (*Z*) harus di catat. Prisma selanjutnya dibersihkan dengan kain lap (untuk membersihkan senyawa yang tidak larut dalam air, terlebih dulu kain lap dicelupkan dalam toluena atau petroleum eter). Air distilat digunakan untuk menghilangkan senyawa-senyawa yang larut dalam air. Hati-hatilah agar prisma tidak tergores. Pengoles logam atau gelas sebaiknya dihindari untuk digunakan.

### Soal Latihan

1. Tuliskan defenisi titik didih dan titik leleh suatu zat murni?
2. Jelaskan cara penentuan titik leleh dan titik didih suatu zat murni dengan skala mikro!
3. Jelaskan keterkaitan antara antara titik leleh dengan kemurnian suatu sampel!
4. Jelaskan keterkaitan antara keadaan *superheating* dengan peristiwa bumping!
5. Bagaimana cara melakukan pengukuran indeks bias di dalam identifikasi senyawa yang tidak diketahui.

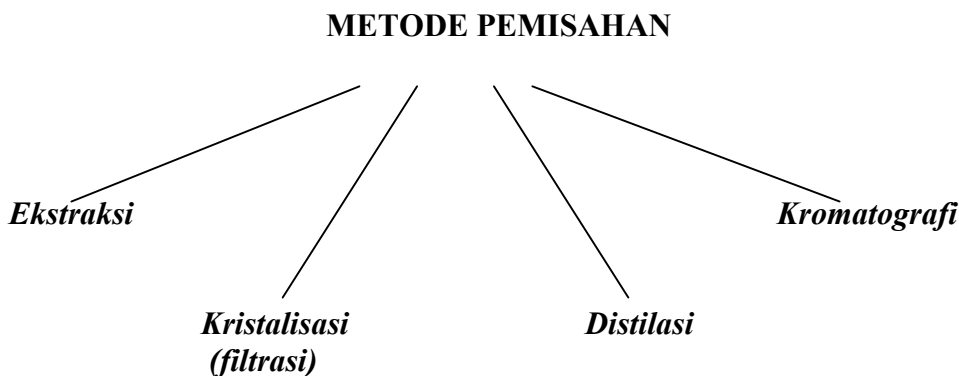
## BAB III

### PEMISAHAN DAN EKSTRAKSI

#### 3.1 PENDAHULUAN

Perkembangan kimia organik menjadi sebuah ilmu pengetahuan eksperimental moderen telah terjadi dengan pesat, karena senyawa organik dapat diisolasi dari sumber yang kaya senyawa organik yang ditemukan di alam. Sumber di alam seperti tumbuh-tumbuhan, batu bara, dan minyak bumi mengandung campuran senyawa organik yang kompleks. Pemisahan campuran senyawa kompleks ini ke dalam komponen-komponennya dilakukan melalui penggunaan teknik yang berdasarkan atas perbedaan sifat fisik senyawa organik. Sifat fisik seperti kelarutan dan titik didih direkayasa menjadi prosedur yang dapat dijalankan untuk isolasi selektif bahan-bahan utama dari lingkungannya.

Metode pemisahan yang sangat penting dalam kimia organik adalah ekstraksi, kristalisasi (penyaringan), distilasi, dan kromatografi. Teknik ekstraksi dan kristalisasi bergantung atas sifat kelarutan senyawa-senyawa organik. Pemisahan dengan distilasi mengandalkan pada perbedaan titik didih antara komponen-komponen suatu campuran. Perbedaan kemampuan zat-zat kimia untuk tertarik ke permukaan (adsorpsi) adalah dasar pemisahan kromatografi. Tiap-tiap metode tersebut terbangun atas suatu perbedaan sifat fisik yang dapat dibedakan antara komponen-komponen suatu campuran. Kita dapat memisahkan senyawa-senyawa yang berbeda sifat kelarutan, titik didih, atau keterserapannya dengan menggunakan teknik pemisahan yang berdasarkan perbedaan sifat fisik.



Gambar 3.1. Pembagian metode pemisahan

Metode-metode pemisahan yang paling penting dalam kimia organik adalah ekstraksi, kristalisasi (filtrasi), distilasi, dan kromatografi. Pemisahan dengan metode ekstraksi dan kristalisasi tergantung pada sifat kelarutan masing-masing komponen dalam pelarut-pelarut tertentu. Pemisahan dengan distilasi tergantung pada perbedaan titik didih antara komponen-komponen yang ada dalam suatu campuran, sedangkan perbedaan dalam kemampuan zat-zat untuk terikat pada permukaan (teradsorpsi) adalah dasar untuk pemisahan kromatografi. Sering pula reaksi kimia terutama reaksi asam-basa digunakan untuk menghasilkan perbedaan yang nyata sifat-sifat fisik antara komponen-komponen dalam suatu campuran.

### **3.2 EKSTRAKSI**

Ekstraksi adalah suatu metode pemisahan yang melibatkan perpindahan suatu zat dari lapisan yang satu ke lapisan zat yang kedua. Jika kedua lapisan adalah cairan yang tidak saling bercampur, metode ini dikenal sebagai ekstraksi cair-cair. Dalam ekstraksi cair-cair, suatu senyawa terpartisi di antara dua pelarut. Keberhasilan pemisahan tergantung pada perbedaan kelarutan senyawa dalam kedua pelarut. Umumnya senyawa yang diekstraksi tidak larut atau sedikit larut dalam pelarut yang satu tetapi sangat larut dalam pelarut yang lain. Ekstraksi berlangsung dalam corong pisah, dan dilakukan beberapa kali.

Biasanya air digunakan sebagai salah satu pelarut dari dua pelarut dalam ekstraksi cair-cair karena kebanyakan pelarut organik tidak bercampur dengan air, dan air melarutkan senyawa ionik dan senyawa yang sangat polar. Pelarut-pelarut yang cocok dengan air untuk mengekstraksi senyawa organik umumnya dipilih dari daftar dalam Tabel 3.1. Pada tiap-tiap pelarut ini ditemui kriteria penting, yaitu kelarutan relatif dalam air; air dan satu dari pelarut-pelarut ini membentuk dua lapisan yang terpisah. Dalam ekstraksi air dengan senyawa organik, lapisan air dinyatakan sebagai lapisan berair dan pelarut organik disebut lapisan organik.

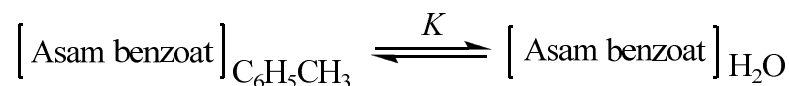
Sebagai kelanjutan untuk kriteria tidak saling bercampur terhadap lapisan berair dengan lapisan organik, senyawa-senyawa yang akan diekstraksi harus dipisahkan dari lapisan dalam mana dia terkonsentrasi. Pelarut organik yang umum dipilih adalah mempunyai titik didih yang jauh lebih rendah daripada titik didih senyawa yang diekstraksi, biasanya dipilih pelarut yang harganya murah dan senyawa yang tidak beracun dan titik didihnya lebih rendah dari 100°C.

Tabel 3.1. Sifat-sifat fisik pelarut-pelarut ekstraksi biasa

Pelarut	Berat Molekul (g/mol)	Titik Didih (°C)	Densitas Pada 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Kemantar
Dietil eter	74	35	0,714	Pelarut yang paling luas penggunaannya dalam ekstraksi. Lapisan atas dalam ekstraksi dengan air.
Pentana	72	36	0,626	Digunakan untuk mengekstraksi senyawa nonpolar. Lapisan atas dalam ekstraksi dengan air. cairan mudah terbakar.
Metilen klorida	85	41	1,335	Digunakan untuk mengekstraksi senyawa polar. Biasanya lapisan bawah dalam ekstraksi dengan air.
Kloroform	119	61	1,492	Digunakan untuk mengekstraksi senyawa polar. Lapisan bawah dalam ekstraksi dengan air.
Heksana	86	68	0,659	Sama dalam ekstraksi dengan pentana. Cairan mudah terbakar.
Karbon tetraklorida	154	77	1,594	Digunakan untuk mengekstraksi senyawa non polar. Lapisan bawah dalam ekstraksi dengan air.
Benzena	78	80	0,879	Digunakan untuk mengekstraksi senyawa aromatik. Lapisan atas dalam ekstraksi dengan air. cairan mudah terbakar.
Toluena	92	111	0,867	Sama dalam ekstraksi dengan benzena. Cairan mudah terbakar.

Sumber: Doyle, M. P. dan W. S. Mungall, 1980.

Metode ekstraksi didasarkan atas distribusi senyawa di antara dua fase pada dua lapisan cair yang berkesetimbangan. Kesetimbangan distribusi ini (atau partisi) tergantung pada kelarutan senyawa dalam tiap-tiap pelarut. Sebagai contoh, distribusi asam benzoat dalam toluena dan air. Pada temperatur 25°C kelarutan asam benzoat dalam air adalah 0,34 g/100 mL dan dalam toluena adalah 11 g/100 mL. Jika 5,0 g asam benzoat yang terlarut dalam 50 mL toluena ditambahkan 100 mL air dan dihasilkan dua lapisan, asam benzoat akan terpartisi di antara kedua lapisan menurut pernyataan kesetimbangan berikut:



dengan  $K$  adalah koefisien partisi kesetimbangan. Koefisien partisi (perbandingan kelarutan) asam benzoat dalam toluena dan air adalah:

$$K = \frac{0,34 \text{ g/100 mL H}_2\text{O}}{11 \text{ g/100 mL C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 0,031$$

Dengan menggunakan koefisien partisi maka dapat dihitung jumlah asam benzoat yang terpartisi ke dalam 100 mL air ( $X/100$  mL) dari 5,0 g yang terlarut dalam 50 mL toluena [(5,0 g -  $X$ )/50 mL]:

$$K = \frac{[\text{Asam benzoat}]_{H_2O}}{[\text{Asam benzoat}]_{C_6H_5CH_3}}$$

$$K = 0,031 = \frac{X/100 \text{ mL}}{(5,0 \text{ g} - X)/50 \text{ mL}}$$

$$X = 0,29 \text{ g}$$

Jadi asam benzoat yang masih tersisa dalam lapisan toluena adalah  $5,0 \text{ g} - 0,29 \text{ g} = 4,7 \text{ g}$ . Contoh ini menunjukkan bahwa senyawa organik seperti asam benzoat akan lebih efektif bila diekstraksi dari air dengan toluena ( $K = 32$ ) daripada dari toluena dengan air ( $K = 0,031$ ). Tentu saja metode ekstraksi umumnya digunakan untuk memisahkan senyawa-senyawa organik dari air dan dari senyawa-senyawa yang larut dalam air.

Suatu hal yang perlu dicatat dalam teori ekstraksi bahwa ekstraksi yang dilakukan berulang kali dengan volume pelarut organik yang kecil jauh lebih efisien daripada bila dilakukan satu kali saja dengan volume pelarut organik yang besar. Hal ini digambarkan secara matematis dengan persamaan berikut:

$$W_n = W_0 \left( \frac{K v}{K v + s} \right)^n$$

dengan  $W_n$  adalah gram zat yang tersisa dalam lapisan air setelah ekstraksi ke  $n$  kali,  $v$  adalah volume (mL) larutan berair yang mengandung  $W_0$  gram zat yang akan diekstraksi dengan  $s$  (mL) pelarut organik.

Untuk membuat harga  $W_n$  sekecil mungkin,  $n$  harus besar dan  $s$  kecil. Dengan kata lain, hasil ekstraksi yang baik diperoleh dengan cara membagi pelarut pengestraksi menjadi beberapa bagian dibandingkan dengan jika ekstraksi tunggal dilakukan dengan menggunakan keseluruhan pelarut tersebut. Untuk lebih jelasnya, tinjau sebuah contoh

ekstraksi larutan 4.0 g asam butirat dalam 100 mL air pada 15 °C dengan menggunakan 100 mL pelarut benzena. Koefisien partisi asam butirat antara benzena dan air adalah 3 (atau 1/3 antara air dengan benzena) pada 15°C. Untuk ekstraksi tunggal diperoleh:

$$W_n = 4 \left( \frac{\frac{1}{3} \times 100}{\frac{100}{3} + 100} \right) = 1,0 \text{ g}$$

Untuk ekstraksi tiga kali dengan masing-masing menggunakan 33,3 mL benzena diperoleh:

$$W_n = 4 \left( \frac{\frac{1}{3} \times 100}{\frac{100}{3} + 33,3} \right)^3 = 0,5 \text{ g}$$

ekstraksi satu kali dengan 100 mL benzena memindahkan 3,0 g (atau 75%) asam butirat, sedangkan ekstraksi tiga kali dengan masing-masing menggunakan 33,3 mL benzena memindahkan 3,5 g (atau 87,5%) asam butirat. Jadi ekstraksi dua kali atau tiga kali akan memindahkan lebih banyak senyawa organik dari air daripada bila hanya dilakukan satu kali dengan volume yang besar.

Jika senyawa organik lebih larut dalam air daripada dalam pelarut organik, koefisien partisi kurang dari satu, dan sangat sedikit senyawa organik yang akan terekstraksi. Akan tetapi koefisien partisi senyawa organik dapat diubah melalui penambahan suatu garam anorganik, misalnya garam klorida ke dalam lapisan air. Hal ini didasarkan pada teori bahwa senyawa organik kurang larut dalam larutan garam klorida daripada dalam air, dengan demikian koefisien partisi antara pelarut organik dengan lapisan air akan menjadi lebih tinggi sehingga ekstraksi ke dalam pelarut organik menjadi lebih efisien. Teknik ini dikenal dengan *salting out*.

Tidak jarang ditemukan keadaan di mana ekstraksi dengan menggunakan pelarut organik tidak efisien meskipun telah dilakukan *metode salting out* (katakanlah hanya 2-5% zat yang terekstraksi setiap kali ekstraksi). Jalan keluar dari hal semacam ini adalah dengan melakukan ekstraksi kontinyu. Adapun cara ekstraksi tersebut dapat dilihat dalam buku "Vogel's Text Book of Practical in Organic Chemistry".

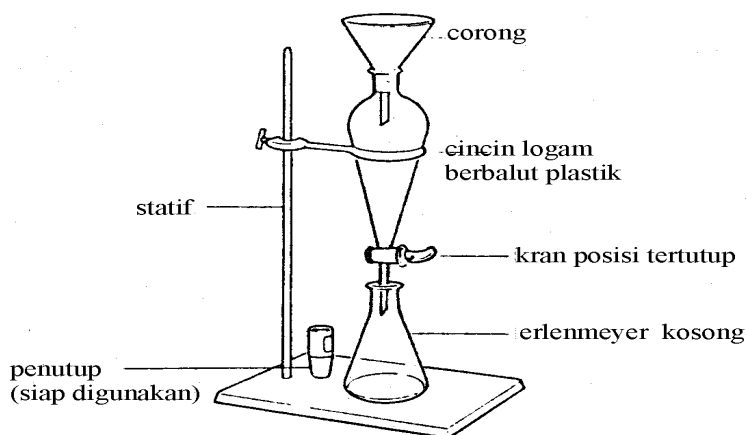
### 3.3 CARA MENGGUNAKAN CORONG PISAH

Corong pisah adalah alat yang paling umum digunakan dalam pekerjaan ekstraksi rutin dalam kimia organik. Akan tetapi alat ini juga paling sering ditangani secara salah di dalam laboratorium kimia organik. Untuk penanganan yang benar, harus memperhatikan secara seksama semua fase proses ekstraksi dan pemisahan. Ada aturan-aturan dasar yang seharusnya diikuti dalam melakukan ekstraksi.

#### Penyiapan Corong Pisah

Corong pisah biasanya terbuat dari gelas tipis dan karenanya seharusnya ditangani dengan hati-hati. Bagian terpenting dari alat ini adalah kran yang terbuat dari gelas atau teplon. Kran gelas sebaiknya diolesi dengan vaselin sebelum corong digunakan. Gunakan vaselin secukupnya agar kran mudah diputar, penggunaan vaselin yang berlebih akan dapat menyumbat lubang kran atau mengotori larutan organik. Kran yang terbuat dari bahan teflon lebih baik daripada bahan gelas karena mempunyai koefisien gesekan yang rendah, dan tidak perlu vaselin. Akan tetapi teflon sangat lembut dan rusak oleh pemanasan atau tekanan.

Corong pisah dengan kran pada posisi tertutup, ditempatkan di atas klem cincin besi. Idealnya cincin harus dibalut dengan plastik untuk mencegah kontak langsung dengan gelas dan mengurangi bahaya keretakan corong. Letakkan Erlenmeyer atau gelas piala di bawah corong. Hal ini sangat berguna ketika corong diisi cairan dan terjadi kebocoran. Rangkaian lengkap alat ini dapat dilihat dalam Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Sebuah corong pisah yang siap digunakan

Pastikan bahwa penutup benar-benar cocok dengan leher corong pisah. Pertimbangkan apakah perlu atau tidak perlu menggunakan vaselin penutup. Penggunaan vaselin akan memudahkan pelepasan penutup, akan tetapi mengandung resiko kontaminasi vaselin terhadap larutan organik, terutama pelarut yang dapat merembes masuk ke celah penutup. Basahi dengan air penutup yang tidak bervaselin untuk mencegah perembesan pelarut ke dalam celah penutup.

### **Memindahkan Cairan ke dalam Corong Pisah**

Ke dalam corong pisah dengan kran tertutup (uji !) seperti pada Gambar 3.2 di atas, tuang campuran yang akan diekstraksi dan pelarut pengekstraksi, gunakan corong bertangkai panjang untuk meminimalkan percikan. Ingatlah untuk menyisahkan ruang yang cukup dalam corong pisah untuk tempat pencampuran cairan. *Aturan umum: jangan mengisi corong pisah melebihi dua per tiga volumenya.* Jika volume yang akan diekstraksi cukup besar, ekstraksi harus dilakukan secara bertahap.

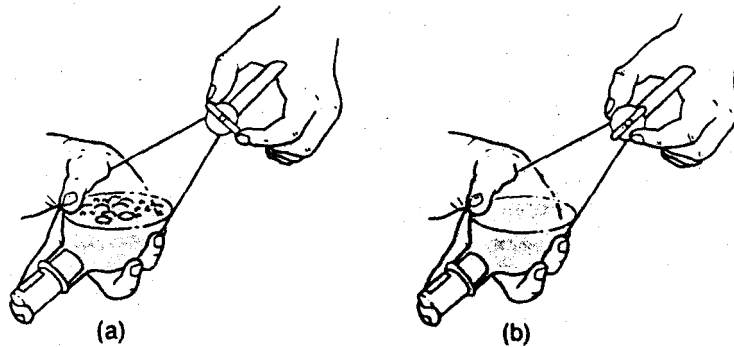
### **Pengocokan**

Untuk mengefisienkan ekstraksi, fase air dan fase organik harus bercampur secara keseluruhan. Tujuan ini dicapai dengan cara penggoyangan memutar (*swirling*) dan pengocokan (*shaking*) corong pisah. Setelah memasukkan cairan ke dalam corong pisah dan sebelum memasang penutup, sebaiknya corong digoyang memutar secara pelan-pelan terlebih dahulu. Pegang bagian atas corong, angkat dan goyang memutar pelan-pelan. Hal ini sangat penting jika ekstraksi melepaskan gas karbondioksida, seperti ekstraksi yang melibatkan larutan karbonat atau bikarbonat, atau netralisasi asam. setelah pemutaran, letakkan corong di atas klem cincin dan tutup rapat-rapat.

Selanjutnya perlu penggoyangan memutar atau pengocokan yang lebih keras untuk membuat kedua fase saling bercampur seluruhnya. Setiap orang mempunyai metode tersendiri memegang corong, salah satu cara memegang corong diperlihatkan dalam Gambar 3.3. Kapan saja melakukan ekstraksi maka perlu mengingat hal-hal sebagai berikut.

1. Pegang corong dengan kedua tangan.
2. Dengan tangan yang satu, pegang corong dengan satu jari tetap di atas penutup.

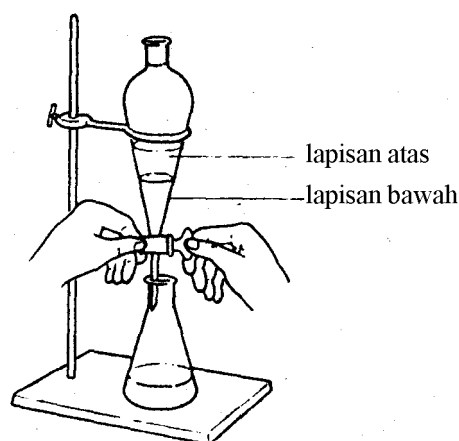
3. Pengan corong disekitar kran dengan tangan yang satu untuk menjaga agar kran tetap berada pada posisinya, yang lebih penting lagi agar anda dapat membuka-tutup kran dengan cepat.
4. Jika Anda masih ragu, lakukan hal ini dengan corong yang masing kosong.



Gambar 3.3. (a) Cara memegang corong pisah selama pengocokan; (b) Cara memegang corong pisah selama pengeluaran gas.

### **Pemisahan Lapisan**

Pekerjaan ekstraksi akan berjalan dengan baik jika fase organik dengan fase air terpisah dengan jelas dalam corong pisah. Lepaskan penutup, dan jika zat organik menempel pada penutup tersebut maka bilaslah dengan beberapa tetes pelarut pengestraksi ke dalam corong pisah dengan menggunakan pipet tetes. Jangan lakukan hal ini terhadap penutup yang mengandung vaselin! Sebelum memisahkan kedua lapisan, lapisan-lapisan tersebut harus diketahui. Seringkali lapisan-lapisan tersebut dapat diperkirakan dengan melihat volume relatif antara kedua lapisan, atau menggunakan kenyataan bahwa kebanyakan pelarut organik mempunyai densitas yang lebih rendah daripada air. Akan tetapi dengan adanya zat terlarut anorganik atau organik, densitas fase air atau fase organik dapat meningkat dramatis. Untuk lebih meyakini fase-fase tersebut, tambahkan beberapa tetes air ke dalam corong (sebaiknya alirkan ke bawah lewat dinding bagian dalam corong) dan amati di lapisan mana tetesan tersebut bercampur. Setelah mengetahui lapisan mana yang akan diambil, alirkan lapisan bawah melalui kran. Pegang corong seperti dalam Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Memegang corong pisah sambil mengalirkan lapisan bawah

Jangan membiarkan cairan mengalir cepat, dan usahakan agar tangkai corong menempel pada dinding erlenmeyer, hal ini mengurangi percikan. Ketika lapisan bawah hampir habis, tutuplah kran, dan goyang corong secara memutar dan pelan-pelan hingga cairan yang menempel pada dinding corong jatuh ke dalam cairan yang masih ada. Buka kran pelan-pelan dan alirkan dengan hati-hati lapisan bawah yang masih tersisa. Tutup kran dan ketuk pelan-pelan tangkai corong untuk menjatuhkan tetesan terakhir ke dalam Erlenmeyer. Segeralah tandai dengan label Erlenmeyer tersebut. Lapisan atas yang tersisa dalam corong sebaiknya dituang ke dalam Erlenmeyer bersih melalui leher corong pisah, hal ini untuk mencegah kontaminasi lapisan atas dengan lapisan bawah yang mungkin masih tersisa dalam kran atau tangkai corong.

Jagalah selalu kedua larutan tersebut hingga produk organik yang diinginkan benar-benar telah diisolasi. Hal ini perlu dilakukan karena kadang-kadang praktikan salah membuang lapisan. Lebih baik tidak membuang sesuatu sampai benar-benar yakin bahwa bagian tersebut sudah tidak diperlukan lagi.

Akhirnya cucilah corong pisah dengan segera. Sangat penting melepaskan kran untuk membersihkannya, hal ini mencegah macetnya kran selama penyimpanan. Sebaiknya corong disimpan dalam keadaan terpisah dengan kran.

### **Masalah dalam Pemisahan**

Kadang terjadi sesuatu hal yang di luar rencana ketika menggunakan corong pisah. Beberapa kejadian yang paling umum akan dibicarakan sebagai berikut, dan dapat digunakan sebagai jalan keluar:

***Campuran sedemikian gelap sehingga batas lapisan tidak tampak,-*** Kadang campuran dalam corong pisah berwarna gelap sehingga batas kedua lapisan tidak dapat dilihat. Jika hal seperti itu terjadi, pegang corong pisah ke arah lampu, atau tempatkan lampu meja di balik corong pisah tersebut. Dengan cahaya yang terang, akan dapat dilihat batas antar muka kedua lapisan. Kalau masih gagal, mulailah mengalirkan cairan pelan-pelan dari kran, dan amati aliran cairan dengan hati-hati. Biasanya dimungkinkan mendeteksi perubahan aliran dari air ke pelarut organik atau sebaliknya dengan mengamati perubahan sifat tegangan muka dan viskositas.

***Campuran jelas tetapi batas antara muka tidak tampak,-*** Hal ini terjadi jika kedua lapisan mempunyai indeks bias yang hampir sama, sehingga tampak sama. Cara untuk keluar dari masalah ini adalah dengan menambahkan sedikit tepung karbon ke dalam corong pisah. Tepung ini akan mengapung di atas permukaan cairan yang tinggi densitasnya, dan karenanya batas antara muka akan menjadi jelas.

***Hanya lapisan tunggal yang tampak,-*** Hal ini biasa terjadi sebelum campuran asli reaksi dikerjakan, yakni bilamana campuran mengandung sejumlah besar pelarut yang dapat bercampur dengan air, seperti etanol atau tetrahidrofur. Pelarut-pelarut seperti ini larut dalam air, dan pelarut-pelarut pengkstraksi tersebut bercampur baik dengan air, dan karenanya lapisan homogen tunggal terbentuk dalam corong pisah. Meskipun hal ini dapat diupayakan untuk membentuk dua lapisan melalui penambahan air atau pelarut pengkstraksi lagi, atau dengan penambahan larutan natrium klorida jenuh, masalah ini lebih mudah dihindari dengan cara pemekatan campuran asli reaksi melalui penguapan pelarut pengganggu.

***Zat tak-larut tampak pada antarmuka,-*** Masalah ini adalah yang paling umum, dan paling banyak ekstraksi di mana terjadi beberapa zat tak-larut berkumpul di batas antar-muka kedua lapisan. Tidak mungkin memisahkan lapisan-lapisan tanpa ikut sertanya padatan tak-larut tersebut ke dalam satu atau kedua lapisan. Namun jangan khawatir, karena cairan yang diperoleh dapat diproses lebih lanjut dengan penyaringan.

***Emulsi,-*** Emulsi terbentuk jika tetesan satu larutan menjadi tersuspensi dalam larutan yang lain, dan suspensi tidak akan terpisah oleh gravitasi. Jika hal ini terjadi dalam corong pisah, maka akan menyebabkan masalah besar. Kadang-kadang emulsi menjadi jernih jika dibiarkan selama beberapa menit, dan kemudian dua lapisan yang berbeda akan terpisah. Sayangnya kebanyakan emulsi lebih bertahan lama. Karena ketahanannya maka lebih baik

mencegah munculnya emulsi daripada menghilangkan setelah terjadi. emulsi yang biasanya terbentuk dalam ekstraksi yang melibatkan larutan basa seperti natrium hidroksida atau natrium karbonat. Di dalam ekstraksi ini, runtuhan asam lemak rantai panjang berubah menjadi garam natriumnya, dan sabun yang dihasilkan adalah sangat efektif sebagai agent pengemulsi. Pengocokan yang kuat juga akan mendorong proses emulsifikasi, sehingga dalam ekstraksi yang melibatkan komponen-komponen basa, corong pisah sebaiknya digoyang memutar daripada dikocok, meskipun kesetimbangan cairan-cairan akan jauh lebih lambat dicapai. Selanjutnya, jika memang memungkinkan maka lebih baik menggunakan basa lemah seperti natrium bikarbonat untuk mencegah pembentukan emulsi. Kecenderungan terbentuknya emulsi juga meningkat oleh pengurangan elektrolit dari campuran, sehingga penambahan natrium klorida ke dalam lapisan air akan dapat mencegah terbentuknya emulsi. Penambahan natrium klorida juga berpengaruh terhadap menurunnya kelarutan zat-zat organik dalam air, dan meningkatkan densitas lapisan air. Pengaruh yang terakhir ini dapat menjadi lebih penting jika emulsi disebabkan oleh larutan berair dan larutan organik yang densitasnya hampir sama. Berdasarkan hal itu juga, densitas lapisan organik dapat pula diatur dengan menambahkan pentana untuk menurunkannya, atau dengan menambahkan karbon tetraklorida (hati-hati, beracun!) untuk meningkatkannya. Penggunaan pelarut benzena dalam ekstraksi cenderung menimbulkan emulsi, karenanya lebih baik dihindari menggunakan benzena, apalagi dia juga bersifat racun. Pelarut-pelarut berklor (kloroform dan diklorometana) juga cenderung membentuk emulsi. Jika emulsi masih saja terbentuk meskipun telah dicegah, emulsi tersebut harus dipecah sebelum ekstraksi yang efisien dapat dicapai. Adapun tindakan yang dapat diambil untuk memecah emulsi adalah sebagai berikut :

1. Biarkan corong pisah di atas pendukung sambil di goyang memutar secara berkala.
2. Tambahkan beberapa larutan natrium klorida jenuh ke emulsi.
3. Tambahkan beberapa tetes etanol ke emulsi.
4. Saring keseluruhan campuran dengan penyaringan isap, emulsi distabilkan oleh suspensi padat, penyaringan memindahkan padatan. Efek yang sama dapat dicapai dengan sentrifius.
5. Pindahkan campuran ke labu erlenmeyer, dan biarkan semalam atau lebih lama lagi. Satu di antara cara-cara di atas biasanya berhasil, namun perlu kesabaran.

***Tidak ada produk isolat setelah evaporasi lapisan organik,-*** Setelah lapisan organik dipisahkan, lapisan tersebut harus dikeringkan dan dievaporasi pelarutnya dengan *evaporator rotary* untuk mengisolasi produk. Kadang residu yang ditinggalkan hanya sedikit atau tidak ada sama sekali. Hal ini bukanlah malapetaka jika lapisan air yang telah dipisahkan dari larutan asli masih tetap disimpan, karena tidak diperolehnya produk berarti produk yang ada dalam larutan asli adalah senyawa polar, dan tentunya masih tertinggal dalam lapisan air. Karena itu harus kembali ke lapisan air dan mengekstraksi ulang dengan pelarut yang lebih polar. Urutan peningkatan kepolaran pelarut pengekstraksi umum adalah : hidrokarbon (petroleum eter, heksana), toluena, eter, diklorometana, etil asetat. Pelarut yang lebih polar seperti aseton dan etanol dapat saling melarutkan dengan air, akan tetapi *n*-butanol sangat tidak bercampur (*immiscible*) dengan air sehingga dapat digunakan sebagai pelarut pengekstraksi polar. Meskipun demikian, *n*-butanol masih sedikit larut dalam air dan mempunyai titik didih yang tinggi sehingga sulit dipindahkan dari produk yang diekstraksi. Cara sederhana untuk menurunkan kelarutan suatu senyawa organik dalam air adalah menambahkan padatan natrium klorida ke dalam lapisan air.

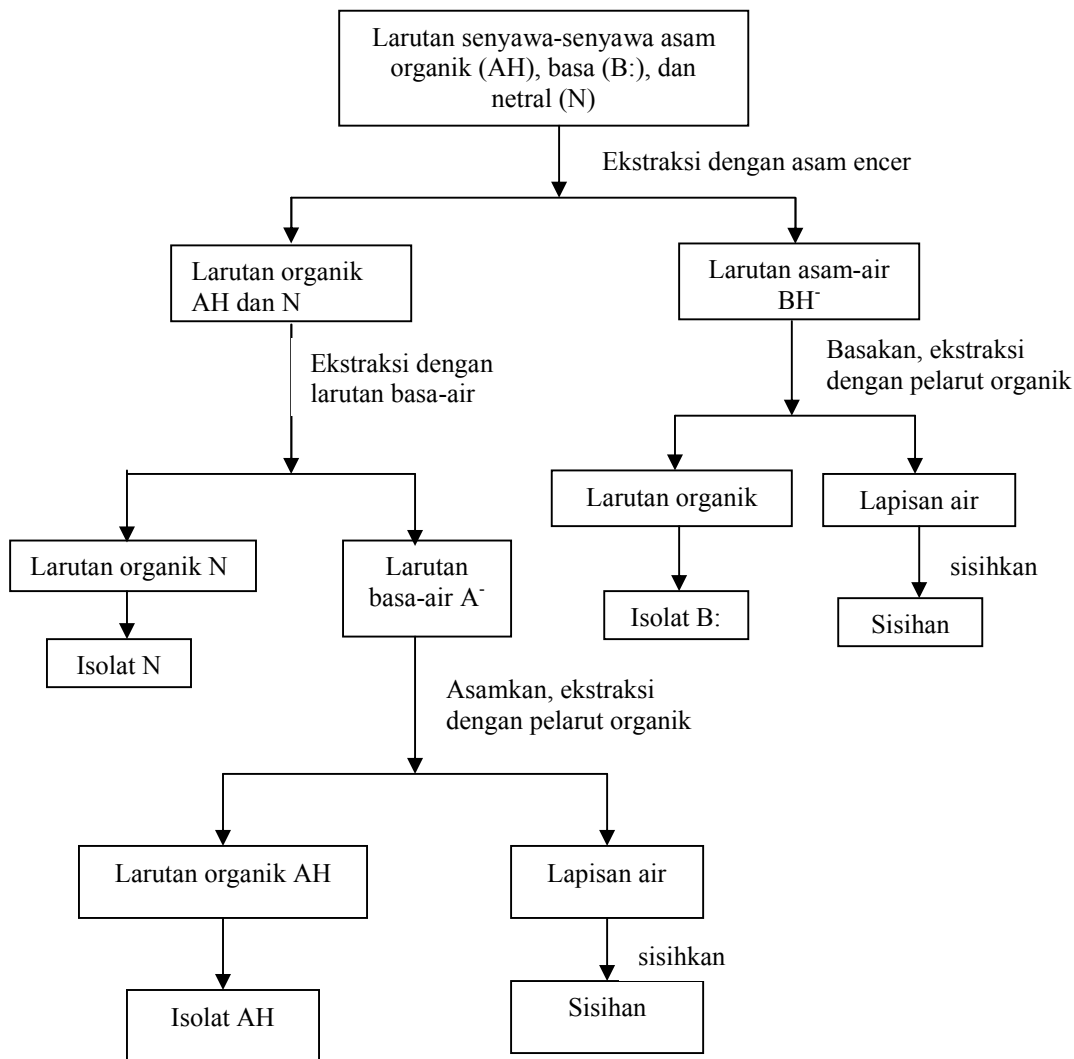
### **3.4 Ekstraksi Asam-Basa-Netral**

Ekstraksi aktif secara kimia (*chemically active extraction*) dapat digunakan dalam pemurnian senyawa-senyawa organik melalui pemisahan komponen-komponen asam, basa, dan netral. Senyawa-senyawa asam seperti asam-asam sulfonat dan asam-asam karboksilat dengan mudah diubah menjadi garam-garam natriumnya yang biasanya larut dalam air dengan cara mereaksikannya dengan natrium bikarbonat.

Asam-asam organik yang lebih lemah seperti fenol-fenol perlu basa yang lebih kuat seperti natrium hidrokksida. Sebaliknya, basa-basa organik seperti amina-amina diubah menjadi garam-garam hidroklorida yang larut dalam air dengan mereaksikannya dengan asam hidroklorida. Skema keseluruhan pemisahan suatu campuran organik ke dalam komponen-komponen asam, basa, dan netral diperlihatkan dalam Gambar 3.5.

Sebelum melakukan prosedur ekstraksi di atas, harus telah disediakan sendiri larutan sebagai berikut:

- Larutan natrium bikarbonat 1 M (mengandung 96 g L<sup>-1</sup>);
- Larutan natrium hidrokksida 2 M (mengandung 80 g L<sup>-1</sup>);
- Asam hidroklorida 2 M (mengandung 200 mL asam pekat L<sup>-1</sup>);
- Larutan jenuh natrium klorida (mengandung 360 g L<sup>-1</sup>).

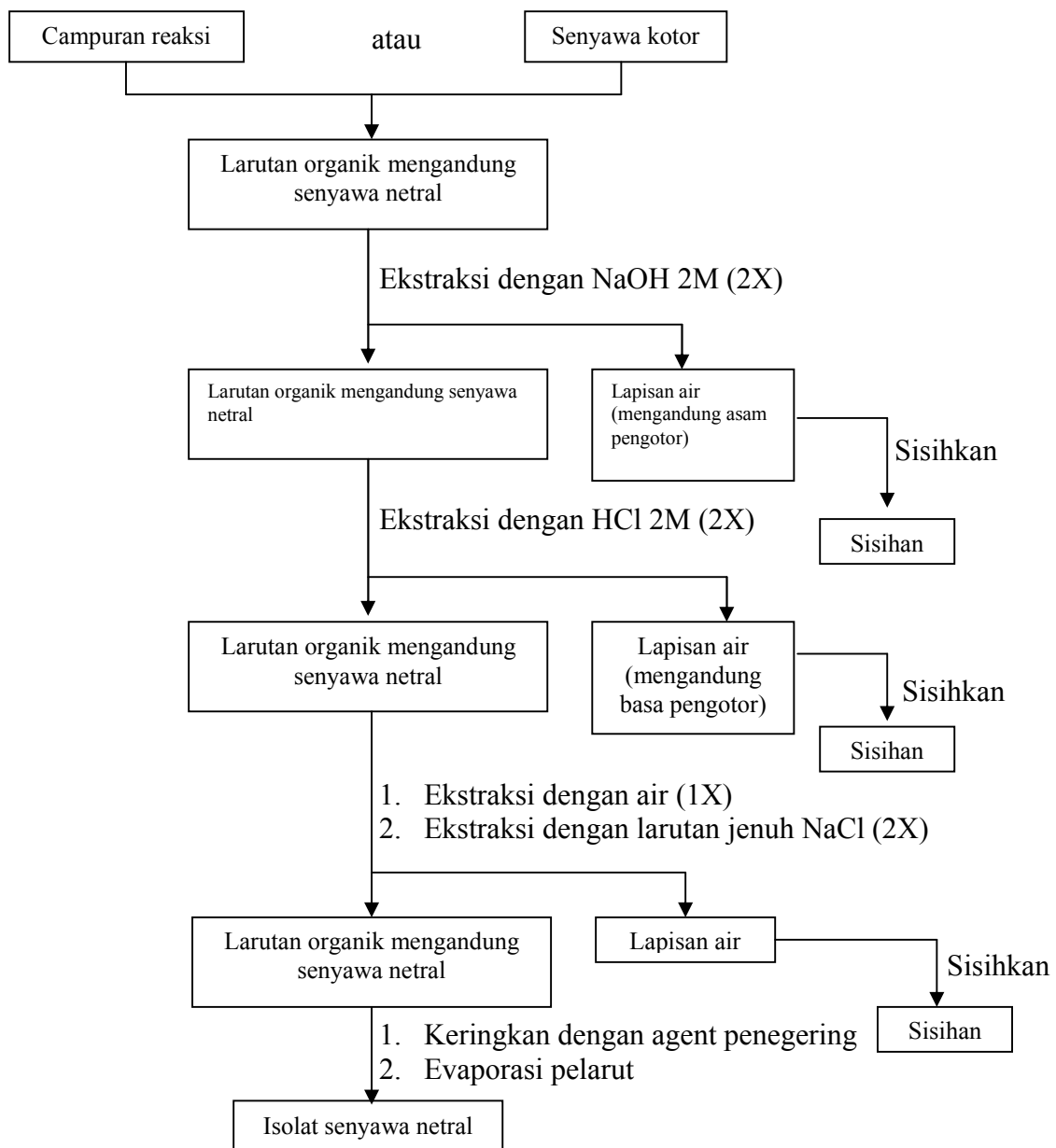


Gambar 3.5. Skema umum untuk pemisahan komponen-komponen suatu campuran asam (AH), basa (B:), dan netral (N)

Ekstraksi berlangsung dalam corong pisah dengan menggunakan teknik yang telah diketahui. Sebaiknya mengetahui sifat-sifat produk organik yang akan dipisahkan, apakah asam, basa, atau netral.

### 3.5 ISOLASI DAN PEMURNIAN SENYAWA NETRAL

Skema umum untuk isolasi dan pemurnian senyawa netral organik diberikan pada Gambar 3.6. Skema dimulai dengan larutan organik yang mengandung produk netral yang diinginkan bersama dengan beberapa pengotor. Larutan ini mungkin telah diperoleh melalui pelarutan secara sederhana zat-zat dengan pengotornya yang merupakan campuran hasil dari suatu reaksi. Sebagaimana akan terlihat bahwa untuk pengestraksi awal lebih baik digunakan pelarut seperti eter yang kurang rapat daripada air.



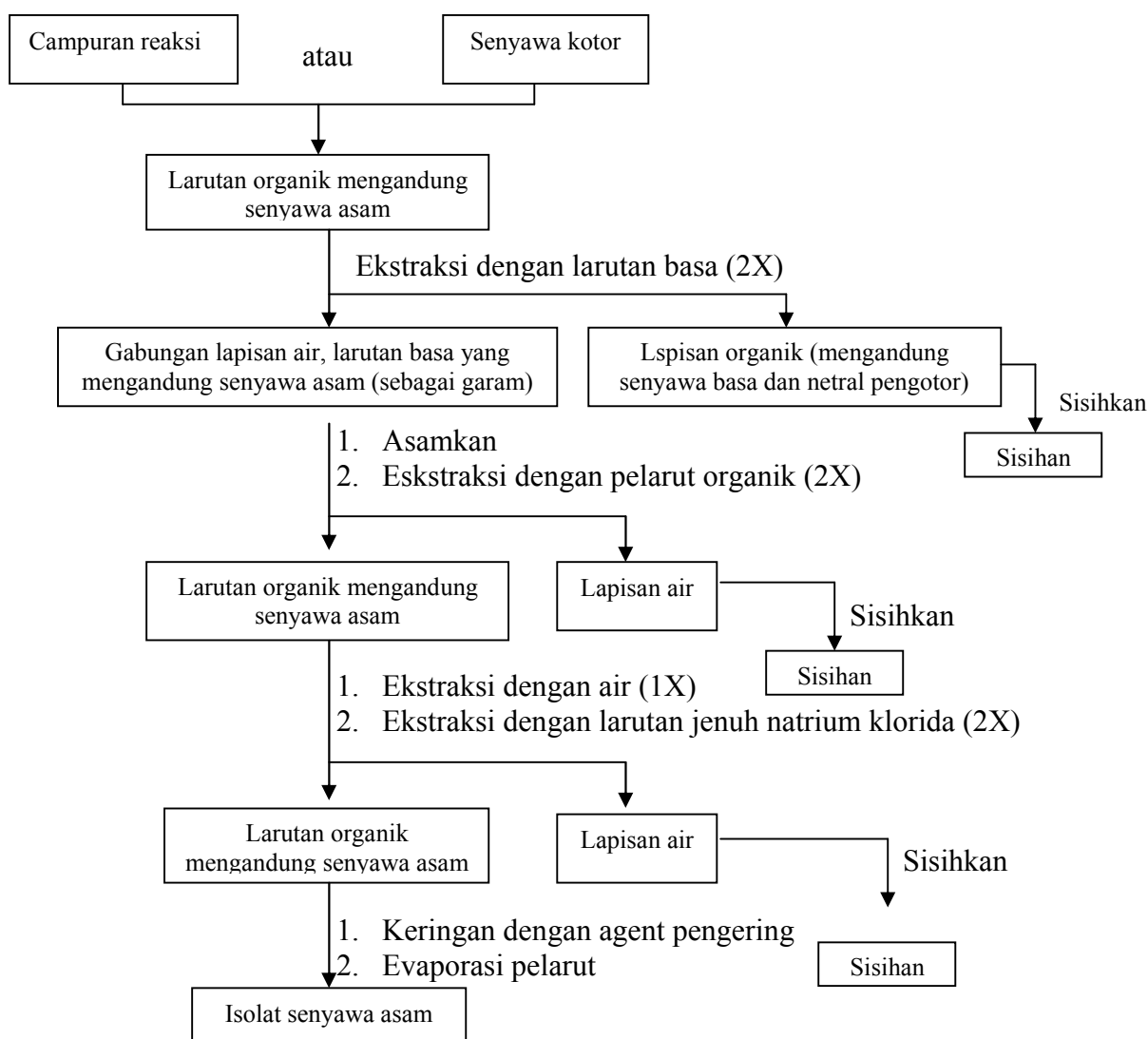
Gambar 3.6 Jalur ekstraksi untuk isolasi dan pemurnian senyawa netral organik

Skema ekstraksi sendiri melibatkan ekstraksi yang sesuai untuk memindahkan asam dan basa pengotor. Pada setiap ekstraksi, senyawa netral organik akan tersisa dalam lapisan organik, dan karena itu jauh lebih penting jika larutan air dialirkan dan akhirnya yang disisihkan adalah lapisan bawah dalam corong pisah. Karena pelarut yang digunakan adalah pelarut yang kurang rapat daripada air, maka larutan air dapat langsung ditambahkan ke lapisan organik yang tersisa dalam corong pisah. Pada akhir prosedur ekstraksi akan tertinggal larutan organik yang mengandung komponen netral. Lapisan air yang terkumpul sebaiknya ditambahkan larutan jenuh natrium klorida untuk mengeluarkan

eter yang terlarut di dalamnya. Demikian pula lapisan eter yang terkumpul sebaiknya dicuci dengan larutan jenuh natrium klorida untuk menarik air yang terlarut dalam lapisan eter tersebut. Selanjutnya lapisan eter tersebut dikeringkan dengan agent pengering yang sesuai. Setelah penyaringan agent pengering yang digunakan, pelarut eter dapat dipindahkan dengan metode evaporator *rotary*.

### 3.6 ISOLASI DAN PEMURNIAN SENYAWA ASAM ORGANIK

Jalur ekstraksi untuk isolasi dan pemurnian senyawa asam organik diperlihatkan dalam Gambar 3.7.



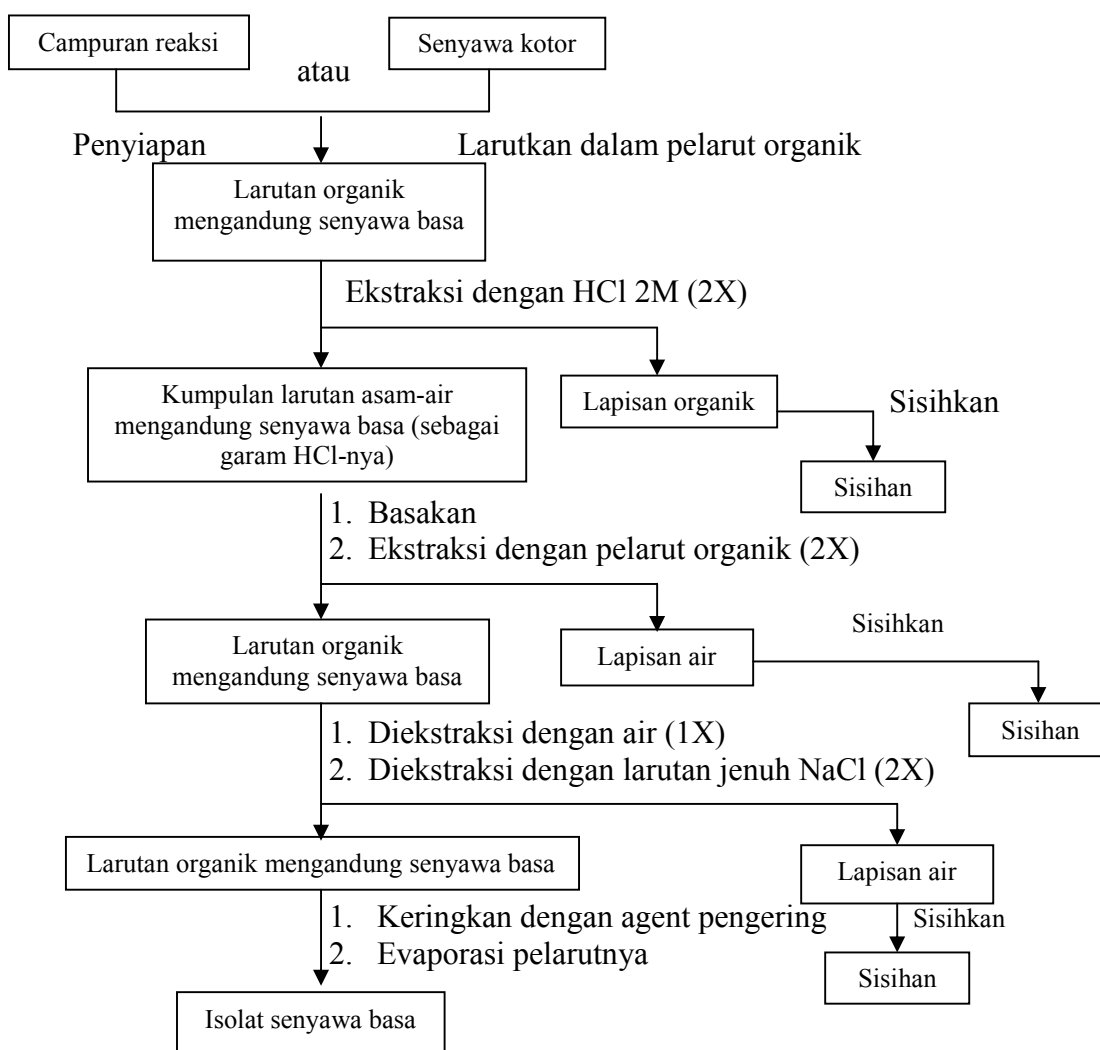
Gambar 3.7. Jalur ekstraksi untuk isolasi dan pemurnian senyawa asam organik

Asam organik kuat seperti asam karboksilat dan asam sulfonat biasanya dapat diekstraksi dengan menggunakan larutan jenuh natrium karbonat, tetapi asam lemah seperti

fenol hanya dapat diekstraksi dengan basa kuat seperti natrium karbonat atau natrium hidroksida. Jika keasaman senyawa belum diketahui dengan pasti, untuk amannya gunakan larutan natrium hidroksida untuk mengekstraksinya. Senyawa-senyawa asam didapatkan kembali dari lapisan air-basa dengan membuat larutan menjadi sangat asam, dan kemudian mengekstrasinya dengan pelarut organik. Pengasaman biasanya dilakukan dengan menambahkan asam hidroklorida 2M hingga tercapai pH 1-2. Sebaiknya penambahan dilakukan dengan tetes-tetes dan didinginkan dalam pendingin es sebelum diekstraksi, karena reaksi mengeluarkan panas. Pada akhir ekstraksi, larutan organik akhir perlu dikeringkan dengan agent pengering yang sesuai.

### 3.7 ISOLASI DAN PEMURNIAN SENYAWA BASA ORGANIK

Senyawa basa organik dapat diisolasi dan dimurnikan dengan menggunakan jalur ekstraksi dalam Gambar 3.8.

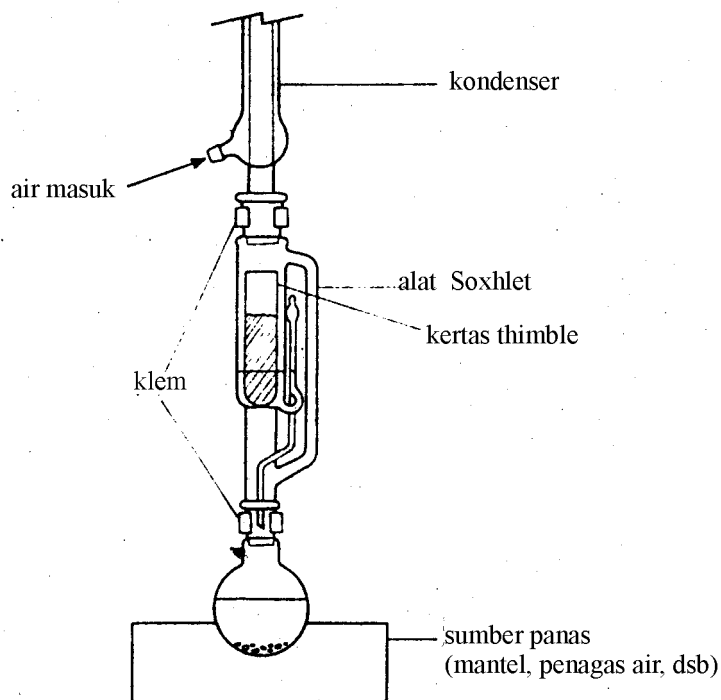


Gambar 3.8. Jalur ekstraksi untuk isolasi dan pemurnian senyawa basa organik

Prosedur tersebut sangat mirip dengan prosedur isolasi dan pemurnian senyawa asam organik di atas, tetapi masih ada perubahan yang perlu untuk mengisolasi senyawa basa. Senyawa basa diperoleh ulang dari lapisan air-asam dengan pembasaan dan mengekstrasinya. Pada proses akhir, pemilihan agent pengering untuk larutan organik adalah sangat penting. Untuk pengeringan senyawa-senyawa basa terutama amina, ada agent pengering yang tidak dapat digunakan untuk mengeringkannya.

### 3.8 EKSTRAKSI PADATAN

Padatan dapat pula diekstraksi dengan pelarut-pelarut organik. Cara yang paling sederhana adalah dengan menempatkan padatan dalam Erlenmeyer, rendam padatan tersebut dengan pelarut organik dan biarkan labu tersebut, dan sesekali diaduk. Senyawa organik yang diinginkan akan terlepas pelan-pelan dari padatan. Padatan yang tidak diinginkan kemudian dapat dipindahkan dari larutan organik yang mengandung senyawa yang diinginkan dengan cara penyaringan. Akan tetapi cara ini adalah teknik yang tidak efisien, meskipun efisiensi ekstraksi dapat ditingkatkan dengan menggunakan pelarut panas. Cara yang lebih efisien untuk mengekstraksi padatan adalah dengan menggunakan alat yang disebut Soxhlet (Gambar 3.9).



Gambar 3.9. Alat Soxhlet untuk mengekstraksi padatan

Di dalam cara ini, padatan yang akan diekstraksi dibungkus dalam suatu wadah khusus yang disebut thimble yang terbuat dari kertas saring tebal. Thimble ditempatkan dalam alat sebagaimana diperlihatkan, dan soxhlet ekstraktor ditempatkan di atas labu bulat yang berisi pelarut organik. Sebuah kondenser refluks ditempatkan pada puncak atas ekstraktor Soxhlet. Labu dipanaskan dengan penangas air atau penangas uap atau dengan beberapa bentuk pemanas listrik, sehingga pelarut mendidih. Uap pelarut naik ke atas melewati pipa luar berdiameter besar, dan pelarut yang terkondensasi kemudian jatuh ke bawah memenuhi thimble yang berisi padatan. Zat-zat akan terekstraksi keluar dari padatan ke dalam pelarut panas. Jika tinggi larutan telah mencapai puncak pipa *siphon*, larutan mengalir secara otomatis turun ke bawah labu di mana zat-zat yang terekstraksi terakumulasi. Proses ini efisien karena sekumpulan pelarut yang sama berulang-ulang melalui padatan tersebut. Kalau ekstraksi dilakukan dalam waktu yang panjang maka sangat memungkinkan mengekstraksi zat-zat sampai sangat sedikit zat-zat lagi yang larut dalam pelarut organik. Teknik ini sering kali digunakan untuk mengekstraksi bahan alam dari bahan-bahan hidup seperti dedaunan atau kecambah.

### **3.9 PENDINGINAN LARUTAN**

Larutan organik yang telah diekstraksi atau dicuci dengan larutan air, tidak diragukan lagi mengandung air. Meskipun kadar air larutan tersebut sudah dikurangi dengan pencucian dengan larutan jenuh NaCl, air yang tersisa umumnya dipindahkan dengan agent pengering. Agent pengering yang umum digunakan adalah garam-garam anorganik anhidrus dan siap mengikat air menjadi garam-garam hidrat. Pada akhir proses pendinginan, garam-garam hidrat dipindahkan dari larutan organik dengan cara penyaringan.

Prosedur lengkapnya adalah sebagai berikut. Pada akhir ekstraksi, tuang larutan organik akhir ke dalam sebuah erlenmeyer. Tambahkan agent pengering dan goyang secara memutar Erlenmeyer tersebut. Jika agent pengering yang ditambahkan tersebut langsung menggumpal, tambahkan lagi. Biarkan Erlenmeyer dengan sesekali digoyang secara memutar selama 5-20 menit. Waktu ini tergantung pada kecepatan agent pengering mengikat air, tetapi biasanya cepat bila penambahan agent pengering berlebih, seperti magnesium sulfat (agent pengering yang paling umum), dan hal ini diketahui melalui penggoyangan secara memutar Erlenmeyer. Garam anhidrus membentuk suspensi kabut yang mengendap dengan lambat, pengaruh ini sering digambarkan seperti *badai salju*. Jika

hanya agent-agent hidrat yang ada maka suspensi akan mengendap secara cepat, karena garam hidrat biasanya lebih rapat. Dalam hal seperti ini, diperlukan penambahan agent pengering lagi. Jika larutan sudah dianggap kering, pindahkan agent pengering dengan cara penyaringan, dan temukan kembali senyawa organik dari filtrat dengan cara mengevaporasi pelarut pada alat evaporator *Rotary*.

Faktor yang paling penting dalam pengeringan larutan organik adalah pemilihan agent pengering. Idealnya, padatan agent pengering seharusnya tidak larut sama sekali dalam pelarut organik, inert terhadap senyawa-senyawa organik (termasuk pelarut) dan mampu mengikat air dengan cepat, serta efisien membentuk hidrat sehingga memudahkan penyaringan. Agent pengering yang paling umum digunakan terdapat dalam Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Beberapa agent pengering umum untuk larutan organik

<b>Agent pengering</b>	<b>Kapasitas</b>	<b>Kecepatan</b>	<b>Efisiensi</b>	<b>Penerapannya</b>
Kalsium klorida	Tinggi (90%)	Lambat	Rendah	Digunakan hanya untuk hidrokarbon atau halida-halida; bereaksi dengan kebanyakan senyawa yang mengandung oksigen dan nitrogen; kemungkinan mengandung CaO (basa).
Kalsium sulfat (Drierite)	Rendah (7%)	Sangat cepat	Sangat baik	Digunakan secara umum; netral.
Magnesium sulfat	Tinggi (100%)	Cepat	Baik	Agent pengering umum yang paling baik; asam Lewis lemah dan seharusnya tidak digunakan untuk senyawa-senyawa yang sangat sensitif terhadap asam.
Molekuler sieves	Sedang (20%)	Cepat	Baik	Jika baru diaktifkan paling baik untuk memindahkan air, tapi larutan seharusnya terlebih dahulu dikeringkan dengan agent pengering berkapasitas tinggi.
Kalium karbonat	Cukup tinggi	Cukup cepat	Cukup baik	Basa; bereaksi dengan senyawa-senyawa asam; baik untuk senyawa-senyawa yang mengandung oksigen dan nitrogen.
Natrium sulfat	Tinggi (75%)	Lambat	Rendah	Lembut, berguna secara umum, tetapi kurang seefisien dengan MgSO <sub>4</sub> .

Sumber: Harwood, L. M. dan C. J. Moody, 1989, hal. 126.

### **Soal Latihan**

1. Sebutkan dan jelaskan metode-metode pemisahan yang digunakan di dalam analisis senyawa organik.
2. Apakah yang dimaksud dengan ekstraksi? Jelaskan prinsip dalam metode ekstraksi sehingga dapat dicapai suatu hasil yang maksimal.
3. Jelaskan aturan-aturan yang digunakan dalam memakai alat corong pisah di dalam proses ekstraksi.
4. Sebutkan beberapa masalah biasa ditemukan dalam melakukan ekstraksi! Jelaskan cara menghindari dan cara menyelesaikan masalah-masalah tersebut.
5. Apa perlunya melakukan pengeringan sampel sebelum dievaporasi? Jelaskan cara melakukan pengeringan suatu sampel.

## **BAB IV**

### **PENYARINGAN**

#### **4.1 PENDAHULUAN**

Penyaringan adalah pekerjaan di laboratorium yang menghasilkan pemisahan zat padat dari cairan. Percobaan di laboratorium dapat menggunakan tiga metode penyaringan dasar, yaitu penyaringan dengan gaya berat (*gravity filtration*), penyaringan panas (*hot filtration*), dan penyaringan dengan pengisapan (*suction filtration*). Meskipun ketiga metode tersebut menggunakan alat yang berbeda, tapi semuanya melibatkan pemisahan padatan dari cairan.

Pemilihan teknik penyaringan yang digunakan tergantung pada apa yang akan dicapai, tetapi umumnya menggunakan aturan sebagai berikut:

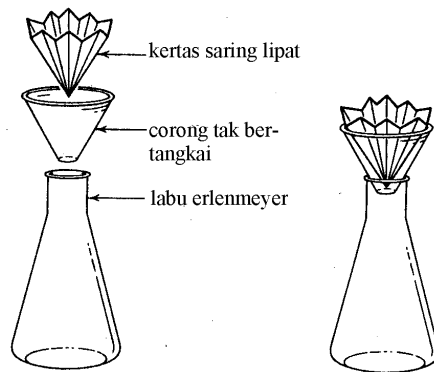
*Jika yang diinginkan adalah cairannya (filtrate) maka digunakan penyaringan dengan gaya berat.*

*Jika yang diinginkan adalah padatannya maka gunakan penyaringan dengan pengisapan.*

Jadi jika akan memindahkan sejumlah kecil pengotor tak larut yang tak diinginkan dari suatu larutan, lebih baik menggunakan penyaringan dengan gaya berat yang memakai kertas saring lipat. Kertas saring lipat digunakan terutama untuk penyaringan panas. Dalam hal di mana akan mengumpulkan padatan seperti hasil pengendapan atau rekristalisasi maka lebih baik menggunakan penyaringan isap.

#### **4.2 PENYARINGAN DENGAN GAYA BERAT**

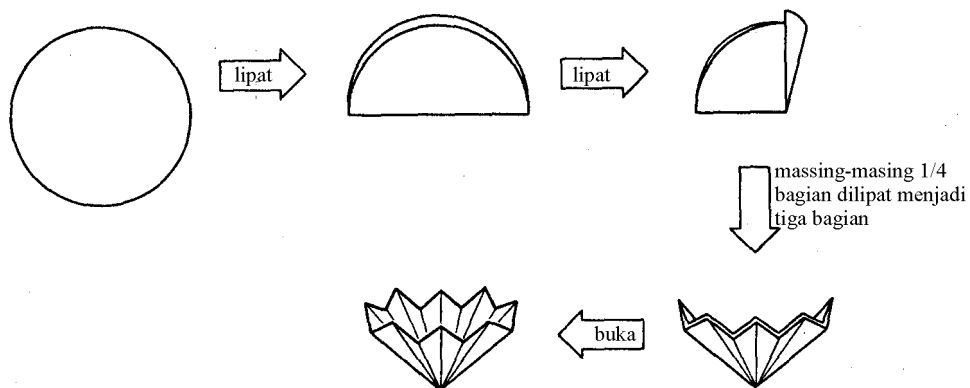
Penyaringan secara gravitasi umumnya digunakan untuk mengumpulkan padatan yang tidak larut dari cairan dalam mana dia berada. Alat yang digunakan dalam prosedur penyaringan ini terdiri atas gelas Erlenmeyer, corong tak bertangkai, dan kertas saring. Gelas Erlenmeyer mendukung corong tak bertangkai, dan kertas saring dimasukkan ke dalam corong seperti pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Peralatan penyaringan gravitasi

Penggunaan corong tak bertangkai di sini dimaksudkan untuk mencegah penyumbatan oleh padatan yang mungkin terbentuk pada saat penyaringan berlangsung. Kertas saring lipat digunakan dengan maksud untuk mengefisienkan fungsi kertas saring sebagai sebuah membran untuk pemisahan padatan dari cairan.

Untuk membuat kertas saring seperti itu dapat dilakukan dengan mengikuti Gambar 4.2 seperti berikut.



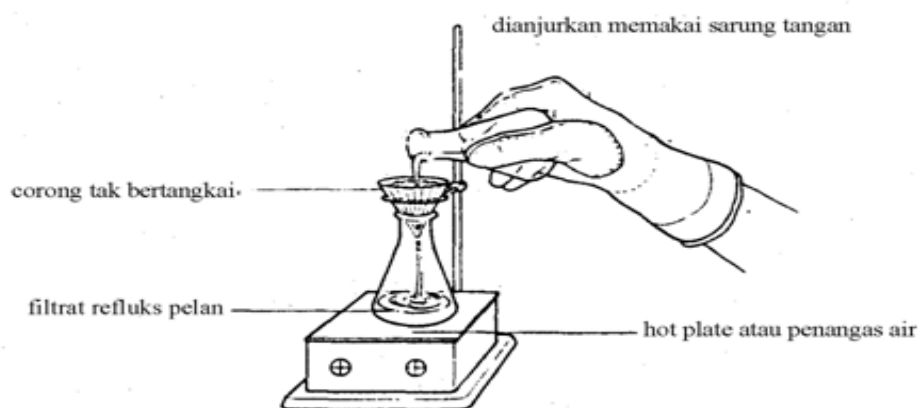
Gambar 4.2. Skema cara melipat kertas saring

#### 4.2 PENYARINGAN PANAS-PANAS

Salah satu macam penyaringan dengan gaya berat adalah penyaringan panas. Metode ini digunakan untuk memindahkan zat tak larut dalam suatu pelarut yang panas. Penyaringan dilakukan selagi larutan masih dalam keadaan panas, sebelum zat mengkristal

dari larutan dingin. Menyaring larutan dalam keadaan panas dengan menggunakan penyaringan penghisap dan penurunan tekanan memungkinkan hilangnya zat karena terhisap. Maksud dari penyaringan panas adalah menyempurnakan penyaringan sebelum zat mulai mengkristal. Karena alasan itu sehingga corong yang selalu digunakan adalah corong tanpa tangkai untuk mencegah terbentuknya kristal di dalam tangkai yang dapat menyumbat aliran filtrat.

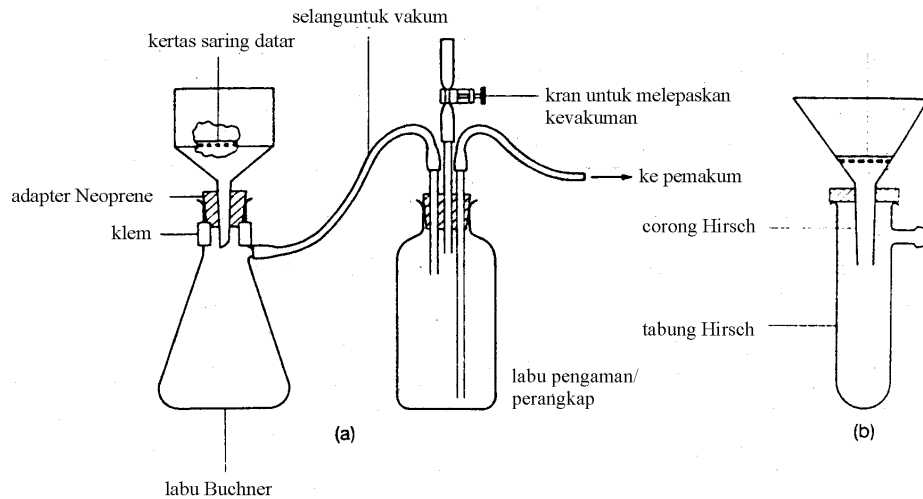
Satu teknik yang membantu dalam mencapai maksud penyaringan panas adalah dengan memanaskan corong yang digunakan seperti pada Gambar 4.3. Sebelum penyaringan, tambahkan sedikit pelarut yang sama ke dalam gelas Erlenmeyer dan panaskan gelas Erlenmeyer tersebut dengan *hotplate* atau *steam bath*. *Steam bath* harus digunakan jika pelarut bersifat mudah terbakar. Biarkan pelarut mendidih pelan-pelan. Uap pelarut berfungsi menjaga agar corong tetap panas dan mencegah pengkristalan selama penyaringan. Teknik penyaringan seperti ini menimbulkan uap pelarut yang kadang mudah terbakar atau bersifat racun. Karena itu penyaringan sebaiknya dilakukan dalam lemari asam.



Gambar 4.3. Penyaringan larutan panas

Penyaringan dengan penghisapan jauh lebih cepat daripada penyaringan dengan gaya berat, tetapi membutuhkan tambahan alat. Karena pada penyaringan ini dilakukan penurunan tekanan maka gelas Erlenmeyer yang digunakan adalah gelas Erlenmeyer bertangkai samping yang disebut labu Buchner. Bila jumlah sampel kecil maka dapat digunakan tabung *Hirsch*. Sumber pemukiman dalam laboratorium hampir semuanya

adalah pemakuman air (*water aspirator*) dan labu penyaringan diproteksi dari arus balik air dengan *trap* (perangkap) yang sesuai (lihat Gambar 4.4).



Gambar 4.4. Penyaringan Buchner yang menggunakan (a) corong Buchner atau (b) corong Hirsch untuk kuantitas yang kecil.

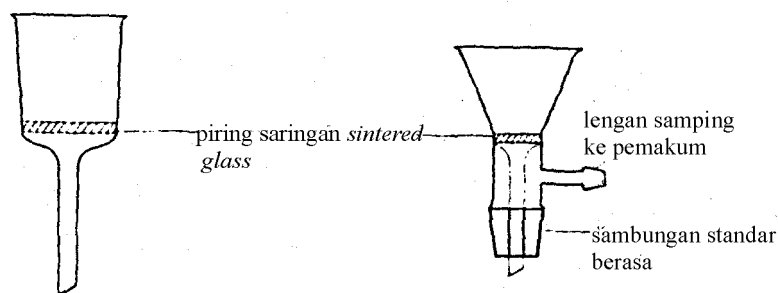
Ada beberapa jenis corong yang dapat digunakan, jenis yang umum adalah corong Buchner dan corong Hirsch. Corong ini digunakan dengan kertas saring yang ukuran diameternya tepat dengan diameter-dalam corong. Jangan berusaha menggunakan kertas saring yang ukurannya lebih besar dengan melipat ujungnya ke atas; jika kertas saring cukup besar maka guntinglah pinggirnya sampai sesuai dengan ukuran yang diperlukan.

Sebelum melakukan penyaringan, basahi kertas saring dengan sedikit pelarut yang sama dengan pelarut yang digunakan dalam larutan yang akan disaring. Hidupkan aspirator air dengan pelan, dan pastikan kertas saring melekat rapat pada pelat corong. Tuang campuran yang akan disaring ke tengah-tengah kertas saring, dan tambahkan pelan-pelan. Pemakuman parsil dalam labu saringan mempercepat penyaringan. Bila pelarut sangat volatil, jangan menggunakan pemakuman yang sangat kuat, karena pengurangan tekanan yang kuat dapat menyebabkan filtrat mendidih.

Jika semua cairan sudah melewati saringan, lepaskan pemakuman. Cuci padatan yang terkumpul dengan sedikit pelarut bersih dan dingin, dan jalankan aspirator air lagi. Jangan melakukan pencucian di bawah kondisi penyedotan sebab pelarut melewati padatan dengan sangat cepat. Perpanjanglah waktu penyedotan selama beberapa menit agar padatan benar-benar lebih kering. Untuk lebih mengefektifkan pengeringan, tekanlah padatan di

atas pelat penyaring dengan menggunakan penutup gelas yang bersih, sambil penyedotan terhadap pelarut yang tersisa dijalankan terus.

Alternatif lain sebagai pengganti kertas saring adalah *sintered glass*. Sudah banyak tersedia di pasaran jenis corong penyaring yang terdiri atas piringan *sintered glass* dengan ukuran besar dan ukuran pori-pori yang bervariasi (Gambar 4.5).



Gambar 4.5 Beberapa jenis corong saringan *sintered glass*

Corong ini sangat baik meskipun mahal. Versi yang lebih memuaskan adalah yang mempunyai asah sambungan dengan ukuran standar dan lengan samping untuk disambungkan ke aspirator. Corong ini dapat langsung digunakan untuk penyaringan ke dalam labu-bulat yang mempunyai asah sambungan ukuran standar.

### Soal Latihan

1. Di dalam analisis senyawa organik, apakah fungsi penyaringan?
2. Sebutkan dan jelaskan 3 metode penyaringan yang digunakan di dalam analisis senyawa organik.
3. Apabila di dalam prosedur digunakan corong untuk penyaringan, apakah perbedaan pemakaian antara corong bertangkai dan tak bertangkai dalam analisis senyawa organik?
4. Apakah maksud dilakukan penyaringan secara panas dalam proses rekristalisasi?
5. Penggunaan penyaringan dengan gaya berat dan penyaringan dengan penghisapan berbeda tempatnya, jelaskan kapan masing-masing penyaringan dapat digunakan.

## **BAB V**

### **KRISTALISASI**

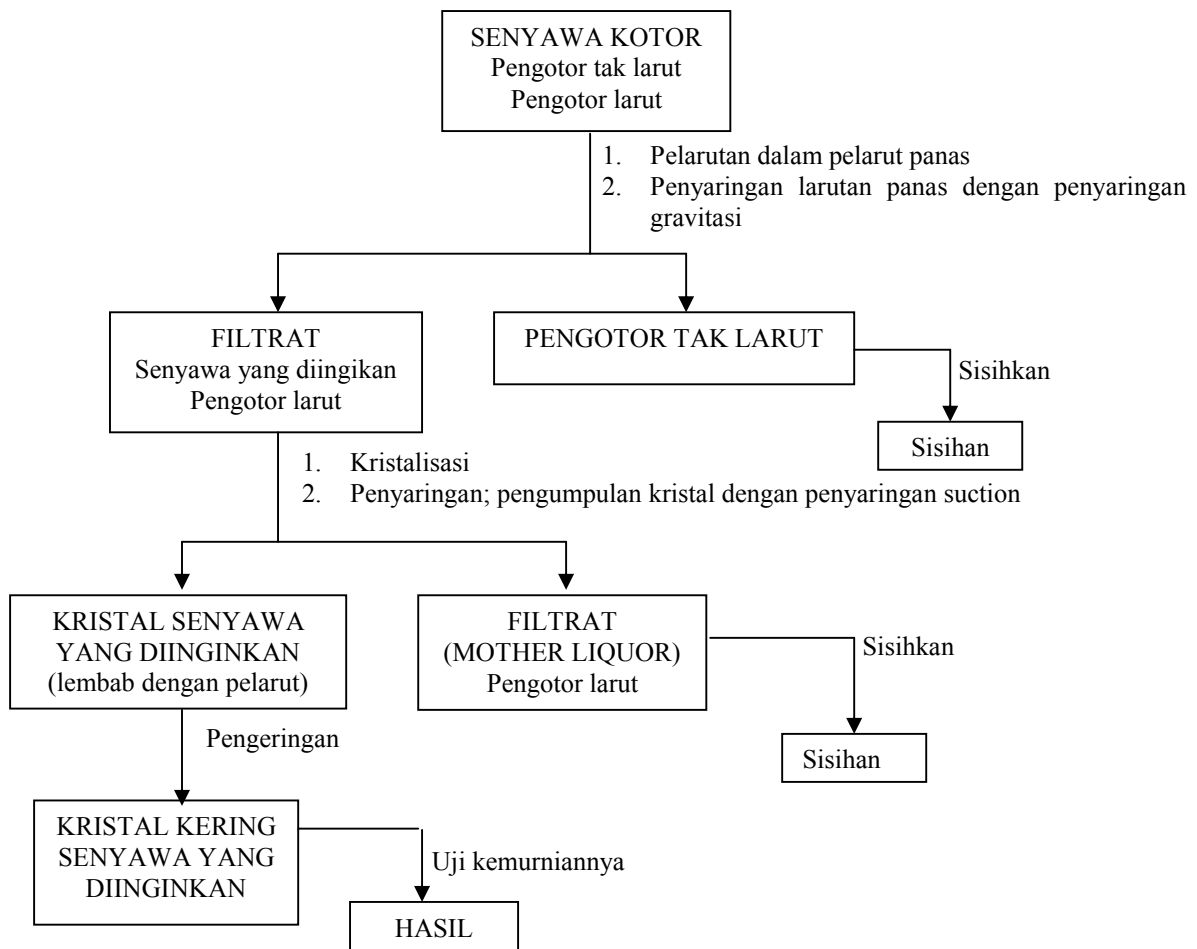
#### **5.1 PENDAHULUAN**

Teknik yang paling sederhana dan efektif untuk pemurnian padatan senyawa organik adalah kristalisasi. Senyawa yang berbentuk kristal mudah ditangani, kemurniannya mudah diperkirakan dan sering kali lebih mudah diidentifikasi daripada cairan atau minyak. Kristal dapat diperoleh melalui satu dari tiga cara, yakni dari pendinginan lelehan sesuatu padatan, dari sublimasi, atau dari sebuah larutan superjenuh. Metode terakhir ini adalah metode yang paling umum dilakukan dalam laboratorium kimia organik.

#### **5.2 KRISTALISASI SENYAWA ORGANIK**

Skema umum untuk pemurnian suatu senyawa organik dengan kristalisasi diperlihatkan dalam Gambar 5.1. Proses tersebut melibatkan lima langkah: pelarutan, penyaringan, kristalisasi, pengumpulan kristal, dan pengeringan kristal. Kemurnian kristal dapat ditentukan, dan jika perlu pemurnian lagi maka dapat dilakukan dengan rekristalisasi.

Teknik ini melibatkan pelarutan padatan kotor (*impure*) dalam volume minimum pelarut panas dan penyaringan untuk memindahkan pengotor yang tidak larut. Hasil larutan jenuh dan panas suatu senyawa, bersama dengan suatu pengotor terlarut, diatur sedemikian sehingga dingin pelan-pelan, di mana kristal senyawa murni yang terbentuk akan terpisah dari larutan. Larutan yang tersisa setelah kristalisasi biasanya disebut *mother liquor*. Kenapa kristal tersebut murni? Proses kristalisasi adalah suatu proses kesetimbangan: molekul dalam larutan ada dalam kesetimbangan dengan kisi-kisi kristalnya. Karena kisi-kisi kristal lebih teratur, berbeda dengan molekulnya; dan sebagai pengotor, molekul akan dikeluarkan dari kisi-kisi kristal dan kembali ke larutan. Dengan demikian hanya molekul senyawa-senyawa yang diinginkan tetap dalam kisi-kisi kristal, sedangkan pengotornya akan kembali ke larutan. Untuk berhasilnya kristalisasi, larutan harus dibiarkan dingin dengan pelan-pelan, dan proses kesetimbangan di mana pengeluaran pengotor dibiarkan terjadi. Jika larutan didinginkan dengan cepat, molekul-molekul pengotor akan terperangkap atau terliputi di dalam pertumbuhan kisi-kisi kristal yang cepat. Pembentukan padatan yang cepat dari larutan adalah pengendapan, dan tidak sama dengan kristalisasi.



Gambar 5.1. Skema pemurnian senyawa organik dengan kristalisasi

### 5.3 PELARUTAN

Masalah utama dalam kristalisasi adalah pemilihan pelarut yang sesuai untuk melarutkan zat-zat pengotor. Pelarut ideal untuk kristalisasi adalah harus tidak bereaksi dengan senyawa yang akan dikristalkan, seharusnya volatil sehingga mudah dipindahkan dari kristal, harus mempunyai titik didih yang lebih rendah daripada titik leleh senyawa yang dikristalkan, seharusnya tidak beracun dan tidak mudah terbakar, dan paling penting daripada semua itu adalah senyawa yang dikristalkan sangat larut dalam pelarut panas dan tidak larut pelarut dingin. Dalam banyak hal, terutama jika senyawa yang akan dikristalkan telah diketahui, maka pelarut yang dapat digunakan dengan cepat dapat diketahui dari literatur yang ada. Hal yang berbeda jika senyawa yang akan dikristalkan belum diketahui, pelarut yang dapat digunakan harus ditentukan sendiri. Pemilihan pelarut dalam kristalisasi

tidaklah selalu mudah, tapi kimiawan organik selalu memilih aturan *like dissolves like*. Dengan demikian, untuk kristalisasi senyawa nonpolar seperti hidrokarbon, digunakan pelarut nonpolar seperti heksana atau petroleum eter. Senyawa yang mengandung gugus polar seperti OH, paling baik dikristalkan dari pelarut polar yang mengandung OH seperti etanol. Beberapa pelarut kristalisasi untuk kelompok senyawa yang paling umum, dan disusun berdasarkan kenaikan kepolarannya diberikan dalam Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Pelarut-pelarut untuk kristalisasi

Kelompok senyawa	Pelarut-pelarut yang disarankan
Hidrokarbon	Petroleum eter, heksana, sikloheksana, toluena
Eter	Eter, diklorometana
Halida	Diklorometana, kloroform
Senyawa karbonil	Etil asetat, aseton
Alkohol, asam	Etanol
Garam organik	Air

Sumber: Harwood, L. M. dan C. J. Moody, 1989, hal. 129.

Jika pelarut kristalisasi belum diketahui dengan pasti, lakukanlah uji kelarutan pendahuluan. Untuk itu tempatkan sejumlah kecil padatan (kira-kira 20 mg atau jumlah yang sesuai di atas ujung mikrospatula) dalam tabung reaksi kecil (ukuran 10 x 75 mm) dan tambahkan beberapa tetes pelarut ke dalam tabung. Jika senyawa dengan mudah larut dalam pelarut dingin maka cobalah lagi dengan pelarut yang berbeda. Jika senyawa tidak larut dalam pelarut dingin, panaskan tabung di atas penangas uap atau air, dan jika senyawa masih belum larut, tambahkan pelarut lagi sambil dipanaskan. Jika senyawa masih tidak mau larut, coba dengan pelarut yang berbeda. Jika telah ditemukan suatu pelarut di mana senyawa larut jika panas, cobalah uji apakah padatan akan terpisah lagi pada pendinginan. Tempatkan tabung dalam gelas piala yang berisi air-es, dan biarkan selama satu atau dua menit. Jika padatan terbentuk pada pendinginan, pelarut tersebut mungkin sudah cocok untuk kristalisasi zat yang diinginkan.

Sebelum melakukan kristalisasi sebaiknya padatan yang akan dikristalkan ditimbang, dengan demikian perolehan kembali (*recovery*) zat dari proses kristalisasi dapat ditentukan. Jika zat sudah dikristalkan, jangan melarutkan semuanya lagi. Simpanlah selalu sedikit kristal untuk keperluan pancingan pembentukan kristal. Kristal yang dalam jumlah

banyak kadang sulit dilarutkan, dan karenanya seharusnya digerus lebih dahulu sebelum ditambahkan ke pelarut kristalisasi.

Jika pelarut kristalisasi tidak dapat ditemukan, mungkin perlu menggunakan sistem campuran pelarut. Suatu sistem campuran pelarut adalah suatu pasangan pelarut yang saling melarutkan, satu dari pelarut tersebut melarutkan senyawa dengan cepat (pelarut baik), dan pelarut yang lain tidak melarutkan senyawa (pelarut jelek). Sebagai contoh, kebanyakan senyawa semi polar larut dalam eter tetapi tidak larut dalam petroleum eter, dan karenanya campuran kedua pelarut tersebut merupakan pelarut yang cocok untuk kristalisasi senyawa tersebut. Ada dua cara bagaimana melakukan kristalisasi dengan menggunakan campuran pelarut. Satu metode melarutkan padatan dalam volume minimum pelarut baik yang panas, tambahkan pelarut jelek secara tetes-tetes sampai larutan mulai keruh atau berupa kabut, dan kemudian diamkan larutan tersebut untuk pembentukan kristal. Metode yang kedua adalah memsuspensikan padatan dalam pelarut jelek panas, dan kemudian menambahkan pelarut baik secara tetes-tetes sambil dipanaskan sampai padatan mulai larut, kemudian diamkan larutan tersebut untuk pembentukan kristal. Jenis campuran pelarut yang kerap kali memberikan hasil yang baik adalah: eter-petroleum eter, diklorometana-petroleum eter, eter-aseton, dan etanol-air. Perhatian: penggunaan campuran pelarut kerap kali mendorong pembentukan minyak (*oiling out*), dan karenanya kristalisasi dari pelarut tunggal lebih disukai.

Satu hal yang mungkin dijumpai dalam kristalisasi adalah diperolehnya kristal yang berwarna karena pengotor. Hal ini terjadi karena pengotor tersebut terserap oleh kristal selama kristal terbentuk. Untuk memindahkan pengotor berwarna seperti itu biasanya digunakan penyerap yang dapat menyerap pengotor dari larutan. Proses ini biasa dikenal sebagai dekolonisasi, dan melibatkan pengolahan larutan panas dengan karbon aktif yang dikenal pula dengan karbon pengdekolonisasi atau dengan merek perdagangan Norit. Untuk dekolonisasi, suatu larutan ditambahkan sejumlah kecil karbon aktif (biasanya kira-kira 2 % berat contoh) ke dalam larutan contoh panas (tapi tidak mendidih). Panaskan larutan yang mengandung karbon aktif selama 5-10 menit dan sesekali diaduk atau digoyang memutar, kemudian saring panas-panas campuran tersebut, filtrat yang diperoleh seharusnya suatu larutan jernih yang mengandung senyawa organik. Kalau larutan masih memberikan warna karbon, larutan perlu disaring ulang sampai larutan bebas dari partikel-partikel karbon.

#### 5.4 KRISTALISASI DAN APA YANG DILAKUKAN JIKA TIDAK ADA KRISTAL YANG TERBENTUK

Setelah penyaringan larutan panas ke dalam gelas Erlenmeyer, tutup gelas Erlenmeyer dengan gelas arloji untuk mencegah kontaminasi debu dari atmosfer, dan kemudian biarkan larutan pelan-pelan menjadi dingin. Kecepatan pendinginan menentukan ukuran kristal yang terbentuk, pendinginan yang cepat mendorong pembentukan lebih banyak kristal kecil, dan pendinginan yang lambat mendorong pembentukan lebih sedikit kristal tapi ukurannya lebih besar. Kecepatan pembentukan kristal biasanya paling tinggi pada suhu kira-kira 50°C di bawah titik leleh zat, dan pembentukan maksimum kristal terjadi pada kira-kira 100°C di bawah titik leleh. Bila kristal telah terbentuk maka sebaiknya larutan didinginkan dari temperatur kamar sampai sekitar 0°C dengan menempatkan gelas Erlenmeyer ke dalam pendingin es.

Apa yang dilakukan jika kristalisasi tidak terjadi setelah pendinginan larutan pada temperatur kamar? Harus diusahakan membangkitkan kristalisasi dengan salah satu metode berikut. Tambahkan kristal pemancing yang berasal dari zat semula sebelum dilarutkan. Kristal ini menjadi inti pertumbuhan kristal yang lain. Jika cara ini gagal, goreslah dinding sebelah dalam gelas Erlenmeyer dengan batang pengaduk. Cara ini menghasilkan pecahan-pecahan renik kaca yang berfungsi sebagai inti pembangkit kristalisasi. Jika cara ini masih gagal, dinginkan gelas Erlenmeyer dalam pendingin aseton-CO<sub>2</sub> padat, dan kemudian goreslah bagian dalam gelas Erlenmeyer selama temperatur larutan berubah menuju ke temperatur kamar. Jika zat belum juga mengkristal, ini berarti bahwa larutan terlalu encer sehingga kelebihan pelarut harus diuapkan dari larutan. Pengurangan volume pelarut seharusnya akan menyebabkan terjadinya kristalisasi.

Masalah terakhir yang mungkin ditemukan dalam proses kristalisasi adalah pemisahan zat sebagai minyak, bukannya serbagai kristal. Peristiwa ini dikenal sebagai *oiling out*, dan biasanya terjadi jika senyawa sangat kotor atau titik lelehnya lebih rendah daripada titik didih pelarut. Meskipun minyak tersebut pada akhirnya dapat dipadatkan, senyawa tersebut tidak akan murni, dan harus dilarutkan ulang dengan memanaskan larutan tersebut. Mungkin perlu menambahkan sedikit pelarut dalam langkah ini, atau menambahkan pelarut baik jika digunakan campuran pelarut. Tentu saja kristalisasi dari larutan yang sedikit lebih encer dapat mencegah *oiling out*. Pendinginan yang lambat lebih suka mengarah pada pembentukan kristal daripada pembentukan minyak. Jika senyawa

sama sekali tidak mau mengkristal maka ini berarti senyawa sangat kotor dan sebaiknya dimurnikan dengan metode lain, misalnya dengan metode kromatografi.

## 5.5 PENGERINGAN KRISTAL

Jika suatu padatan organik telah diperoleh dengan cara penyaringan campuran hasil reaksi, atau jika kristal diperoleh dari kristalisasi, senyawa organik tersebut harus dikeringkan sebelum ditimbangan atau dianalisis atau digunakan dalam reaksi berikutnya. Pengeringan awal dapat dilakukan pada contoh masih di atas penyaringan Buchner, yaitu dengan menekan padatan di atas kertas saring, dan kemudian melanjutkan pengisapan selama kurang lebih 5 menit.

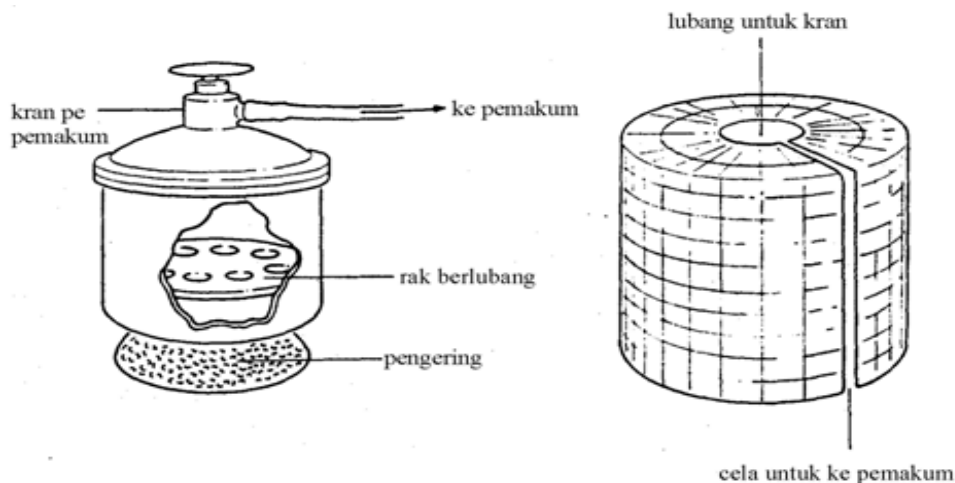
Teknik sederhana lain untuk pengeringan padatan adalah pengeringan dengan udara (*air drying*). Tebarkan kristal atau padatan di atas gelas arloji atau kertas saring, dan biarkan kering di dalam udara terbuka. Akan tetapi pengeringan dengan udara adalah lambat, terutama jika pelarut yang telah digunakan adalah air atau pelarut lain yang mempunyai titik didih tinggi.

Kecepatan pengeringan dapat ditingkatkan dengan meningkat kecepatan penguapan pelarut dari padatan. Cara yang paling sederhana adalah menempatkan contoh dalam oven di mana contoh dapat dipanaskan. Sebelum melakukan pengeringan dengan cara ini, perlu pengetahuan tentang titik leleh senyawa yang akan dipanaskan. Senyawa organik tidak boleh dipanaskan sampai pada titik lelehnya. Untuk lebih amannya, temperatur oven harus diatur pada temperatur kira-kira 30-50°C di bawah titik lebur senyawa. Senyawa-senyawa yang tidak stabil terhadap panas harus tidak dikeringkan dengan cara pemanasan.

Cara lain untuk meningkatkan kecepatan penguapan pelarut dari padatan adalah menempatkan contoh di dalam alat yang dapat divakumkan dengan aspirator air atau pompa vakum. Pelarut bertitik didih rendah akan dipindahkan lebih cepat di bawah penurunan tekanan, dan proses pengeringan menjadi lebih efisien. Proses pengeringan lebih efisien lagi bila contoh dipanaskan di bawah penurunan tekanan, tetapi harus hati-hati karena senyawa dapat menyublim pada kondisi tersebut. Oven vakum berguna untuk pengeringan zat padat dalam jumlah yang besar, tetapi untuk skala laboratorium (200 mg sampai 5g), untuk keperluan tersebut cukup dengan menggunakan pistol pengering.

*Desiccants* atau agent pengering secara normal tidak diperlukan jika padatan akan dikeringkan dari pelarut organik, tetapi sangat berguna jika untuk memindahkan air dari padatan organik. Pemindahan air pada temperatur kamar dilakukan dalam sebuah

*desiccator* (Gambar 5.2), dan agent pengering ditempatkan pada dasar *desiccator*. Contoh yang akan dikeringkan ditempatkan pada gelas arloji dan diletakkan di atas rak yang ada di atas agent pengering. Proses pengeringan dapat dipercepat dengan memakumkan *desiccator*. Ada beberapa *desiccator* yang telah dilengkapi dengan kran pemakuman.



Gambar 5.2 *Desiccator* vakum

Agent pengering yang umum digunakan dalam *desiccator* (lihat Tabel 5.2) adalah kalsium klorida, kalsium sulfat (drierite), kalium hidroksida, pospor pentoksida, dan asam sulfat pekat. Penggunaan asam sulfat pekat sebaiknya dihindari karena sangat korosif.

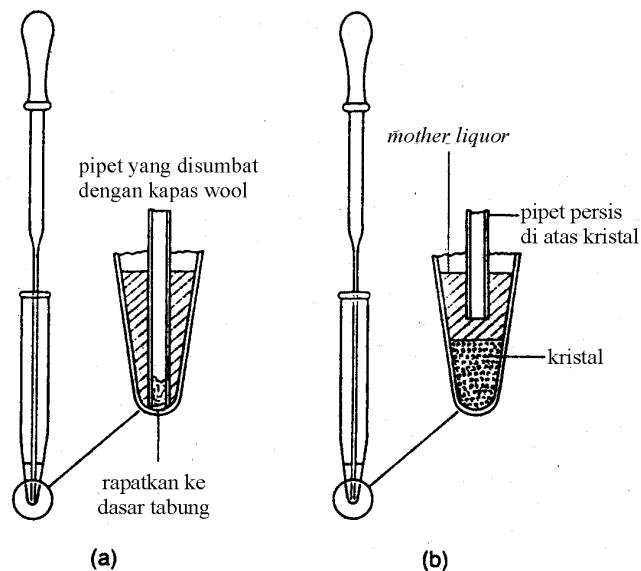
Tabel 5.2 Agen pengering umum untuk digunakan dalam *desiccator*

Pelarut yang akan dipindahkan	Disiccant (agent pengering)
H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , silika gel, KOH padat, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pekat
MeOH, EtOH	CaCl <sub>2</sub>
Hidrokarbon, pelarut berhalogen	Lilin parafin
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, HCl-air	KOH padat + silika gel (jaga tetap terpisah)
NH <sub>3</sub> -air	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pekat

## 5.6 KRISTALISASI UNTUK KUANTITAS YANG SANGAT KECIL

Jika jumlah zat yang akan dikristalkan kurang daripada 100 mg, teknik kristalisasi secara normal tidak dapat diterapkan di sini sebab dapat terjadi hilangnya zat, terutama selama penyaringan. Untuk kristalisasi senyawa organik berkuantitas yang sangat kecil (10-100 mg), tempatkan padatan dalam tabung reaksi yang kecil, dan larutkan padatan tersebut ke dalam volume minimum pelarut panas seperti cara biasa. Terhadap jumlah volume yang sangat kecil, tidak mungkin dilakukan penyaringan dengan menggunakan teknik normal, sehingga perlu teknik lain. Salah satu caranya adalah memasukkan kapas

wool ke dalam ujung pipet Pasteur dan kemudian pelan-pelan masukkan larutan panas tersebut ke dalam pipet (Gambar 5.3, a). Kapas wool akan menahan butiran halus pengotor yang tak larut. Cepat lepaskan kapas wool dari ujung pipet dengan menggunakan pinset, dan pindahkan larutan panas ke dalam wadah pengkristalan. Jika kristalisasi dibiarkan terjadi dalam sebuah tabung sentrifuse, *mother liquor* harus dipindahkan dengan menggunakan pipet Pasteur, hati-hati agar kristal tidak tersedot (Gambar 5.3, b). Dapat pula dilakukan pencucian ulang dengan menambahkan sedikit pelarut, kemudian pelarut tersebut dipindahkan lagi dengan pipet. Kristal yang terjadi sebaiknya dikeringkan dalam tabung yang sama (tabung pengkristalan) dengan menempatkannya dalam alat pengering yang cocok.



Gambar 5.3. (a) Penggunaan pipet Pasteur dan kapas wool untuk penyaringan; (b) memindahkan mother liquor dengan pipet Pasteur.

eknik analisis

dalam analisis

nian senyawa

ulam senyawa

stal di dalam

asi?

## **BAB VI**

### **DISTILASI DAN SUBLIMASI**

#### **6.1 PENDAHULUAN**

Di dalam laboratorium kimia organik, distilasi adalah satu dari beberapa teknik utama untuk pemurnian cairan mudah menguap. Proses ini melibatkan penguapan zat dengan cara memanaskan, diikuti dengan kondensasi uap kembali menjadi cairan. Ada beberapa teknik pelaksanaan distilasi yang umum, di antaranya: distilasi sederhana (*simple distillation*), distilasi fraksionasi (*fractional distillation*), distilasi penurunan tekanan (*distillation under reduced pressure*), dan distilasi uap (*steam distillation*). Dalam prakteknya, distilasi yang dipilih tergantung pada sifat cairan yang akan dimurnikan dan sifat pengotor yang akan dipisahkan.

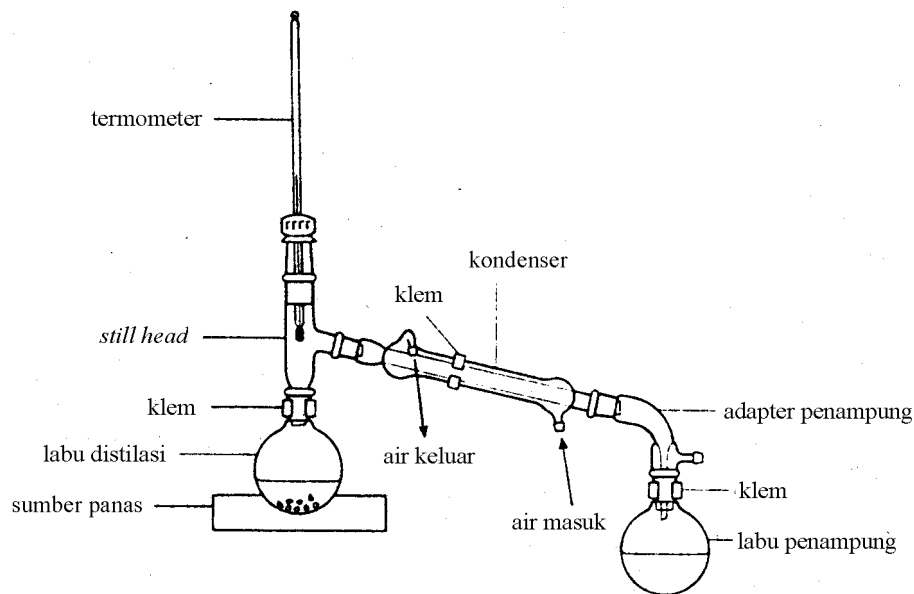
Metode pemurnian lain yang dekat hubungannya dengan distilasi adalah sublimasi. Di dalam metode ini, suatu padatan diubah menjadi uap dan terkondensasi kembali tanpa melalui fase cair. Pemisahan terjadi berdasarkan sifat perbedaan kemampuan senyawa-senyawa untuk menyublim.

#### **6.2 DISTILASI SEDERHANA**

Untuk melakukan distilasi sederhana, rangkailah alat seperti pada Gambar 6.1. Alat terdiri atas labu distilasi alas-bulat, *still head*, dan kondenser dengan satu adapter yang menghubungkan ujung kondenser dengan labu penampung distilat. Pastikan bahwa alat sudah terpasang baik pada statip dengan klem. Ukuran alat gelas yang digunakan ditentukan oleh ukuran volume cairan yang akan distilasi.

Pindahkan cairan yang akan didistilasi ke dalam labu distilasi dengan menggunakan corong melalui leher *still head*, dan tambahkan batu didih (butiran anti *bumping*) ke dalam labu agar pendidihan lebih lembut tanpa *bumping*. Pasang adapter termometer dan atur termometer pada ketinggian di mana temperatur yang terukur adalah temperatur uap. Untuk cairan dengan titik didih rendah (kurang daripada 85°C), gunakanlah penangas uap atau penangas air. Untuk cairan bertitik didih lebih tinggi, gunakan penangas minyak. Penangas mantel adalah penangas yang kurang terkontrol, dan seharusnya hanya untuk distilasi pelarut. Paling baik menghindari sumber panas yang menggunakan nyala api. Jika

cairan sudah mendidih, kumpulkan kondensasi uap dalam satu atau lebih penampung, atau dibagi menjadi beberapa fraksi.



Gambar 6.1. Peralatan distilasi sederhana

Distilasi sederhana hanya dapat digunakan untuk memisahkan komponen yang perbedaan titik didihnya paling sedikit 60-70°C. Umumnya distilasi ini digunakan untuk pemurnian komponen-komponen volatil yang sudah hampir murni. Jika cairan relatif murni, sejumlah kecil distilat mengandung pengotor bertitik didih rendah akan keluar ke penampungan distilat pada waktu temperatur di *still head* masih meningkat; fraksi ini disebut sebagai *fore-run*. Segera setelah temperatur *still head* mencapai harga konstan, fraksi utama dapat dikumpulkan, dan distilasi dapat dilanjutkan sampai sejumlah distilat diperoleh. Pengotor bertitik didih tinggi akan tinggal sebagai residu dalam labu distilasi. Jangan melakukan distilasi sampai labu distilasi menjadi kering. Hendaknya selalu menyisahkan residu dalam labu distilasi. Distilasi sampai kering potensil menimbulkan bahaya karena melibatkan pemanasan yang tinggi.

Jika distilasi sederhana digunakan untuk memisahkan dua komponen dengan perbedaan titik didih yang lebar, seharusnya temperatur pada *still head* diamati secara ketat. Sesaat setelah senyawa volatil terkumpul, temperatur akan mulai meningkat, dan labu penampung harus diganti dengan labu kosong. Kumpulkan distilat tersebut pada labu kedua selama temperatur masih meningkat. Distilat akan mengandung kedua komponen (fraksi campuran), tetapi seharusnya hanya merupakan fraksi dengan volume yang kecil.

Ketika temperatur *still head* menjadi konstan lagi, gantilah labu penampung dengan labu kosong dan kumpulkan komponen kedua. Akhirnya timbanglah semua labu distilat untuk menentukan berat masing-masing fraksi. Hasil distilasi sederhana seharusnya dicatat dalam tabel seperti diperlihatkan dalam Tabel 6.1.

Tabel 6.1. Laporan hasil suatu distilasi

Jumlah contoh distilasi: 12,5 g		
	Td (°C)	Berat (g)
Fore-run	45-88	0,5
Komponen A	88-90	4,8
Fraksi campuran	90-180	0,9
Komponen B	180-183	4,2
residu		sekitar 2

### 6.3 DISTILASI PELARUT

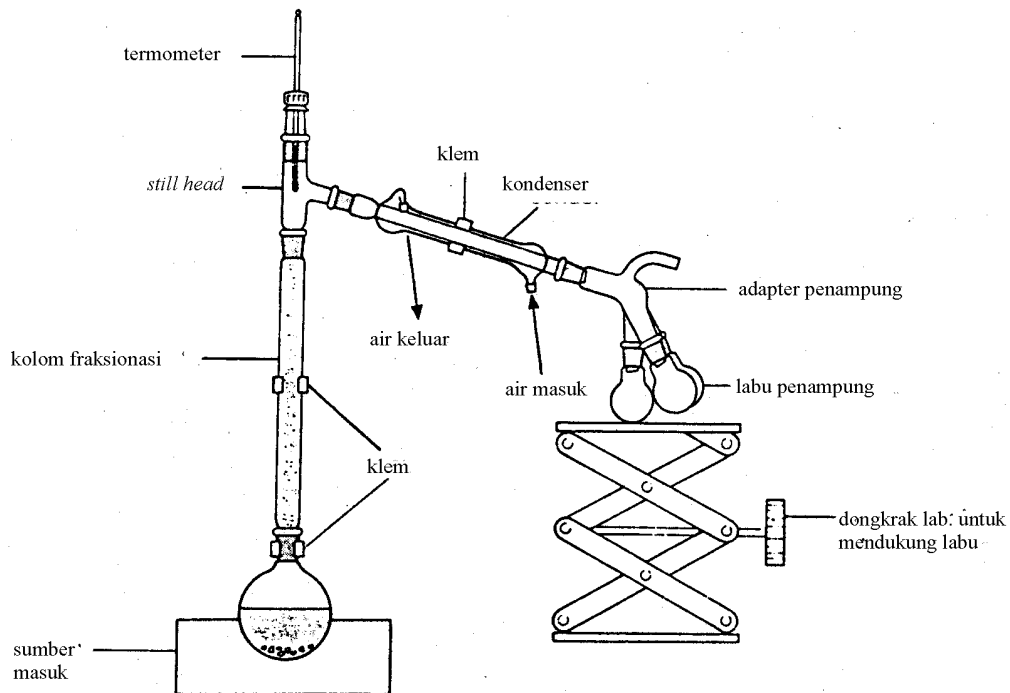
Teknik distilasi yang paling umum adalah distilasi dalam pemurnian pelarut organik. Meskipun pelarut tersebut sudah relatif murni, tapi kadang perlu dimurnikan lagi dengan cara distilasi. Beberapa reaksi tertentu melibatkan substrat yang peka terhadap kelembaban, karena itu perlu pemurnian pelarut sebelum digunakan. Tujuan dilakukannya distilasi di sini adalah untuk memindahkan sejumlah kecil pengotor bertitik didih rendah dan bertitik didih tinggi, dan memindahkan air dari pelarut. Dalam proses pemindahan air dari pelarut, biasanya perlu petambahkan agent pengering ke dalam labu distilasi, kemudian pelarut didistilasi dari agent pengering.

### 6.4 DISTILASI FRAKSIONASI

Distilasi fraksionasi berbeda dengan distilasi sederhana oleh adanya kolom fraksionasi yang dipasang di antara labu distilasi dengan *still head* (Gambar 6.2). Kolom fraksionasi harus betul-betul tegak, dan perlu dibalut dengan kertas aluminium untuk mencegah hilangnya panas dari kolom. Karena distilasi ini menghasilkan lebih banyak fraksi maka digunakan adapter yang termodifikasi pada ujung kondenser. Adapter ini memungkinkan untuk menampung fraksi yang berikutnya tanpa melepaskan fraksi yang telah tertampung sebelumnya dengan hanya memutar adapter tersebut.

Ada beberapa bentuk kolom fraksionasi yang digunakan dalam laboratorium kimia organik, beberapa di antaranya diperlihatkan dalam Gambar 6.3. Semua kolom mempunyai

permukaan di mana proses kondensasi dan penguapan ulang dapat terjadi. Permukaan ini bervariasi dari gelas yang menonjol dari dinding kolom Vigreux, spiral kolom Widner, dan isi kolom manik-manik gelas atau potongan-potongan logam. Efisiensi kolom fraksionasi tergantung pada panjang kolom dan isinya. Untuk kolom yang sama panjangnya, efisiensi meningkat dengan meningkatnya luas permukaan dan hantaran panas isi kolom.

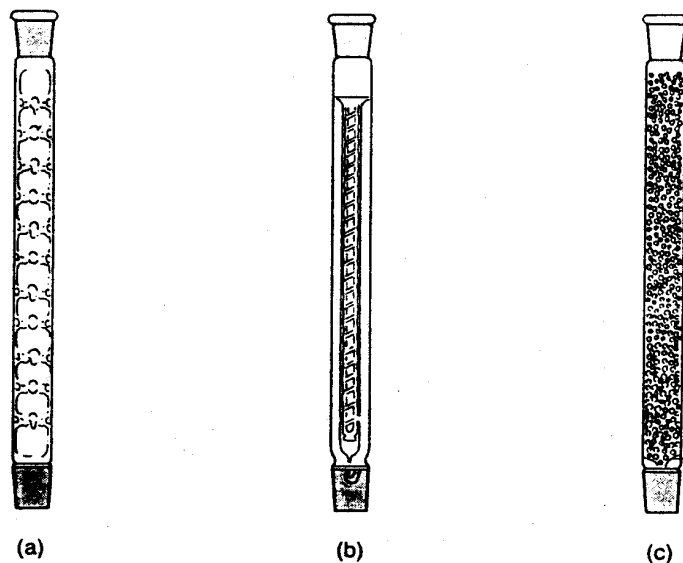


Gambar 6.2. Alat distilasi fraksionasi

Parameter yang lebih tepat untuk menyatakan efisiensi kolom adalah dengan pelat teoritis (*theoretical plates*), di mana satu pelat teoritis adalah kolom yang ekuivalen dengan satu kali distilasi sederhana. Pada prakteknya, kolom fraksionasi yang dimiliki kebanyakan laboratorium bervariasi dari 2 sampai 15 pelat teoritis. Sebagai contoh, kolom yang berisi manik-manik gelas dan panjangnya 25-30 cm mempunyai efisien sekitar 8-10 teoritis, dan pantas untuk memisahkan senyawa-senyawa dengan perbedaan titik didih sekitar 20°C.

Ada dua faktor yang harus dipertimbangan pada kolom, yakni *throughput* dan *hold-up*. *Throughput* adalah volume maksimum cairan yang dapat dididihkan melalui kolom per menit sambil semua proses penting kesetimbangan kondensasi-penguapan ulang dalam kolom tetap dipertahankan. Untuk pekerjaan yang cepat, diinginkan *throughput* yang

tinggi. *Hold-up column* adalah jumlah cairan yang tertahan dalam kolom ketika distilasi dihentikan. Kolom yang luas permukaan isinya sangat tinggi mempunyai *hold-up* tinggi dan menahan lebih banyak volume cairan. Karena itu, meskipun mempunyai efisiensi yang tinggi, tapi kolom seperti itu tidak cocok untuk menfraksionasi cairan yang jumlahnya kecil.



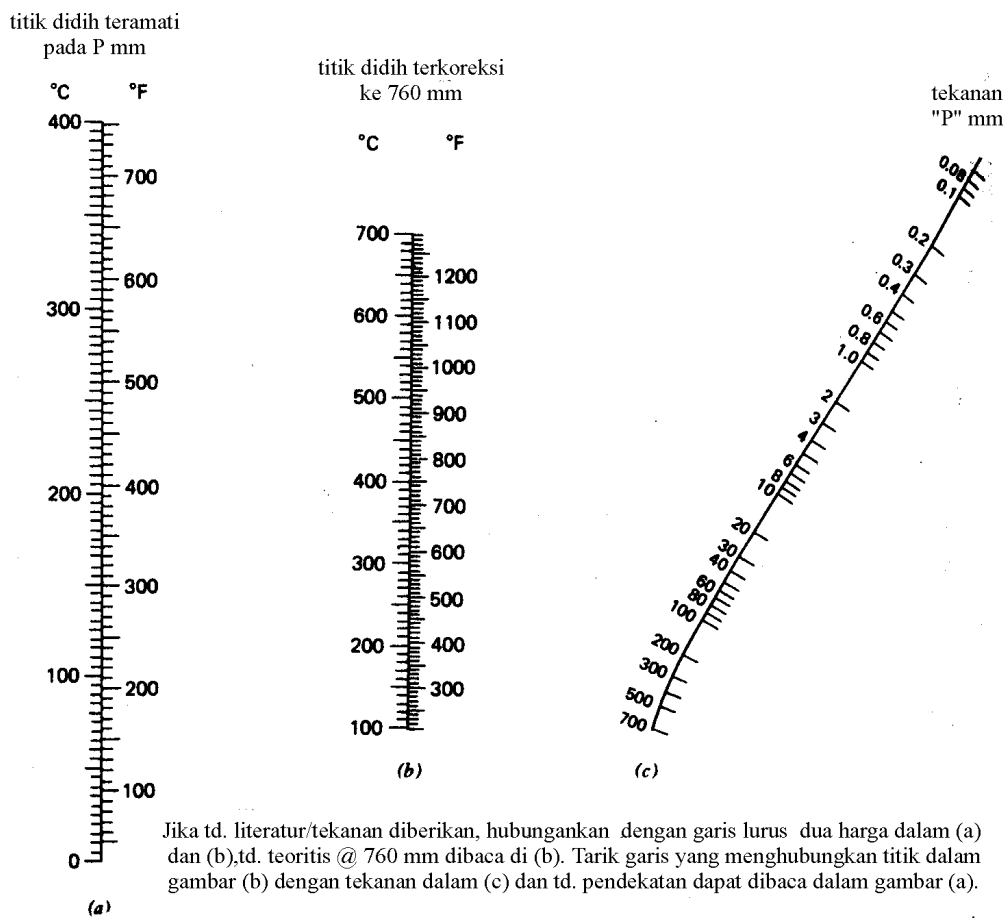
Gambar 6.3. Beberapa jenis kolom fraksionasi: (a) Vigreux; (b) Widner; (c) kolom berisi manik-manik gelas.

Bentuk kolom yang terakhir adalah *spinning band column* yang akan memisahkan senyawa-senyawa yang mempunyai perbedaan titik didih sekecil  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Akan tetapi kolom ini cukup mahal dan tidak digunakan untuk pekerjaan rutin.

## 6.5 DISTILASI PENURUNAN TEKANAN

Titik didih cairan dapat diturunkan dengan menurunkan tekanan dalam sistem. Teknik distilasi seperti ini dikenal sebagai distilasi penurunan tekanan (*distillation under reduced pressure*) atau lebih sederhana dikenal sebagai distilasi vakum (*vacuum distillation*). Distilasi penurunan tekanan menjadi penting jika cairan mempunyai titik didih yang sangat tinggi, atau jika senyawa terdekomposisi bila temperatur dinaikkan. Kebanyakan senyawa organik terdekomposisi pada temperatur tinggi, dan karena itu disarankan distilasi dilakukan pada penurunan tekanan jika titik didih normalnya lebih besar daripada  $150^{\circ}\text{C}$ .

Hal yang pertama ditentukan sebelum melakukan distilasi penurunan tekanan adalah berapa penurunan tekanan yang diperlukan. Penggunaan aspirator air akan membuat kevakuman sampai 10-20 mmHg, dan akan menurunkan titik didih sebesar  $\pm 100$  °C. Dengan menggunakan pompa vakum akan membuat kevakuman menjadi sekitar 0,1 mmHg, dan akan menurunkan titik didih sebesar  $\pm 150$  °C. Perkiraan yang sedikit lebih tepat akan titik didih pada penurunan tekanan dapat diperoleh dari monograf seperti diperlihatkan dalam Gambar 6.4.



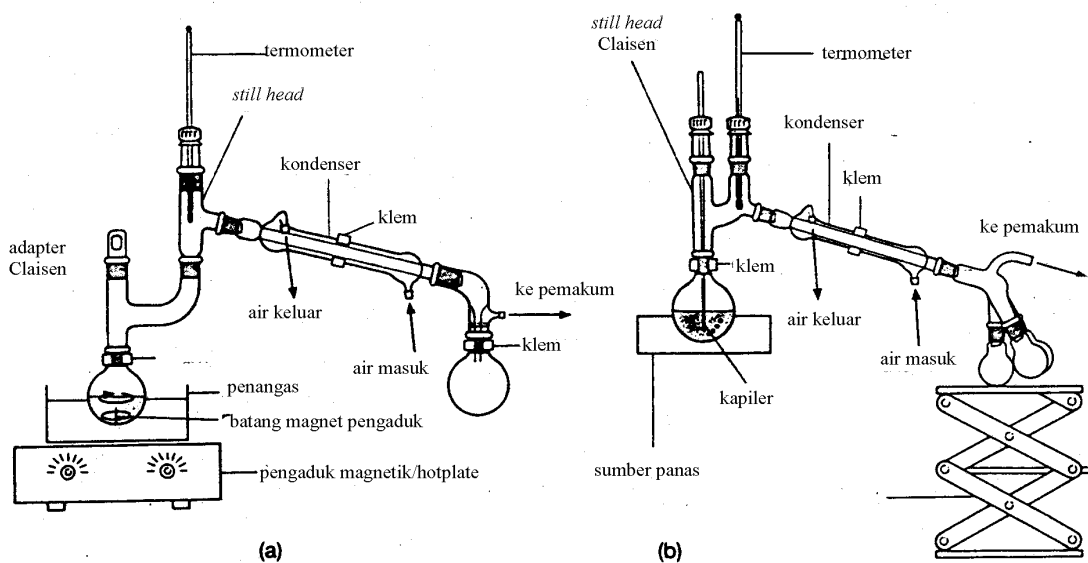
Gambar 6.4. Monograf untuk memperkirakan titik didih cairan pada tekanan tertentu.

Ada dua rangkaian alat untuk distilasi penuruanan tekanan diperlihatkan dalam Gambar 6.5. Peralatan dirangkai dengan menggunakan gemuk khusus pemakuman (*special vacuum grease*) pada setiap sambungan. Sebelum memasukkan contoh ke dalam alat, sistem harus dicoba terlebih dulu apakah tidak ada kebocoran. Seperti halnya dengan distilasi sederhana, harus dipastikan apakah cairan mendidih dengan lembut tanpa *bumping*. Batu didih tidak berfungsi pada pemakuman, dan karenanya perlu metode lain. Cara yang paling beralasan untuk membuat pendidihan berjalan lembut pada distilasi

pengurangan tekanan adalah dengan memasukkan aliran udara ke dalam cairan melalui pipa kapiler yang sangat halus sehingga muncul gelembung udara seperti diperlihatkan dalam Gambar 6.5 (b). Cara yang lebih sederhana lagi adalah dengan memasukkan batang pengaduk magnet ke dalam labu distilasi, dan cairan diaduk selama pemanasan pada penurunan tekanan (Gambar 6.5, a).

Fraksi-fraksi distilat dikumpulkan dengan cara seperti telah dijelaskan di depan; jangan lupa mencatat titik didih dan tekanan setiap fraksi. Seperti hal dengan distilasi sederhana, jangan melakukan distilasi sampai labu distilasi menjadi kering. Pada akhir distilasi, pindahkan penangas, dan biarkan alat dingin sampai temperatur kamar sebelum melepaskan kevakuman. Jika menggunakan aspirator air, ingatlah cara bagaimana supaya tidak terjadi arus balik air ke dalam sistem distilasi.

Distilasi fraksionasi dapat pula dilakukan dengan penurunan tekanan dengan cara memodifikasi alat pada Gambar 6.5 menjadi alat yang mempunyai kolom fraksionasi. Selanjutnya mengikuti cara-cara seperti yang telah dijelaskan di atas.



Gambar 6.5. Peralatan distilasi penurunan tekanan.

## 6.6 DISTILASI UAP

Distilasi uap adalah suatu teknik yang digunakan mendistilasi campuran yang saling tak melarutkan antara senyawa organik dengan air (uap). Campuran saling tak melarutkan tidak terdistilasi dengan cara yang sama dengan cairan yang saling melarutkan, karena masing-masing menimbulkan tekanan uap secara terpisah satu sama lain. Tekanan uap

total adalah jumlah tekanan uap individu komponen-komponen murni. Jika jumlah tekanan uap individu-individu sama dengan tekanan udara luar (atmosfir) maka campuran akan mendidih pada temperatur yang lebih rendah daripada titik didih tiap-tiap cairan murni. Karena itu kodistilasi suatu campuran tak saling melarutkan dari suatu senyawa organik dengan air akan menghasilkan terdistilasinya senyawa organik di bawah 100°C, meskipun titik didihnya dapat melampaui 100°C. Sebagai contoh, suatu campuran tak saling melarutkan dari air dan oktana (titik didih) = 126°C) mendidih pada 90°C dan tekanan atmosfer (760 mmHg). Jumlah relatif air terhadap oktana dalam fase uap dapat dihitung. Dari tabel dipastikan bahwa tekanan uap air pada 90°C adalah 525 mmHg. Sesuai dengan definisi untuk cairan tak saling melarutkan :

$$(\text{Tekanan uap})_{\text{total}} = (\text{tekanan uap})_{\text{air}} + (\text{tekanan uap})_{\text{oktana}}$$

didapatkan

$$760 = 525 + (\text{tekanan uap})_{\text{oktana}}$$

Dengan demikian, tekanan uap oktana adalah 235 mmHg. Untuk cairan yang tak saling melarutkan, jumlah mol masing-masing komponen dalam fase uap berbanding langsung dengan tekanan uap individunya, sehingga

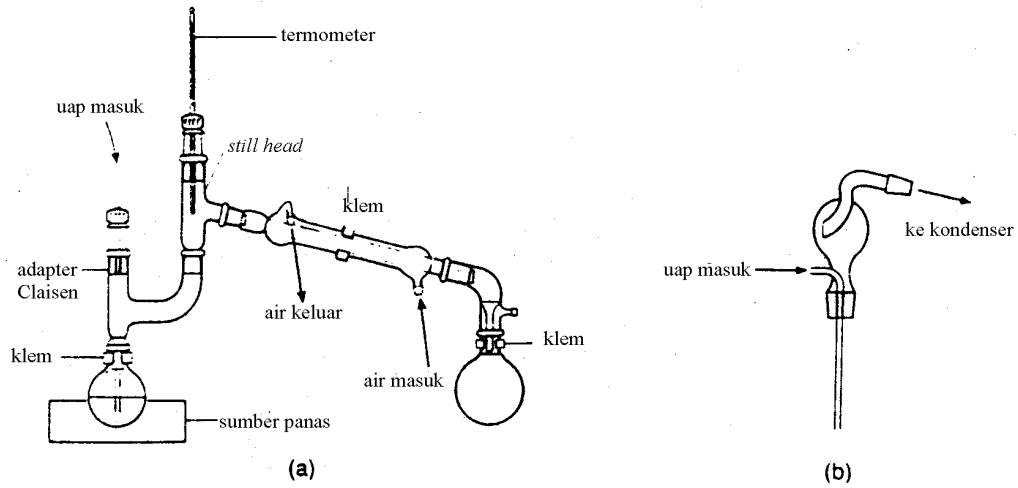
$$\frac{235}{525} = \frac{\text{banyaknya mol oktana}}{\text{banyaknya mol air}}$$

dan oleh karenanya, yang terdistilasi adalah uap yang mengandung  $235/525=0,448$  mol oktana per mol air, atau mengandung 51 g oktana per 18 g air, atau  $\pm 75\%$  berat oktana.

Ada dua cara untuk melakukan distilasi uap. Metode yang tepat adalah melewati uap ke dalam cairan yang ada dalam labu distilasi yang juga dipanaskan. Air dan senyawa kodistilasi terkondensasi dalam kondenser, dan terkumpul secara normal. Sebuah *still head* biasa dan adapter Claisen dapat digunakan sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 6.6, tetapi lebih baik menggunakan *still head* yang dibentuk khusus untuk keperluan ini, disebut *splash head* atau *swan neck* (Gambar 6.6, b).

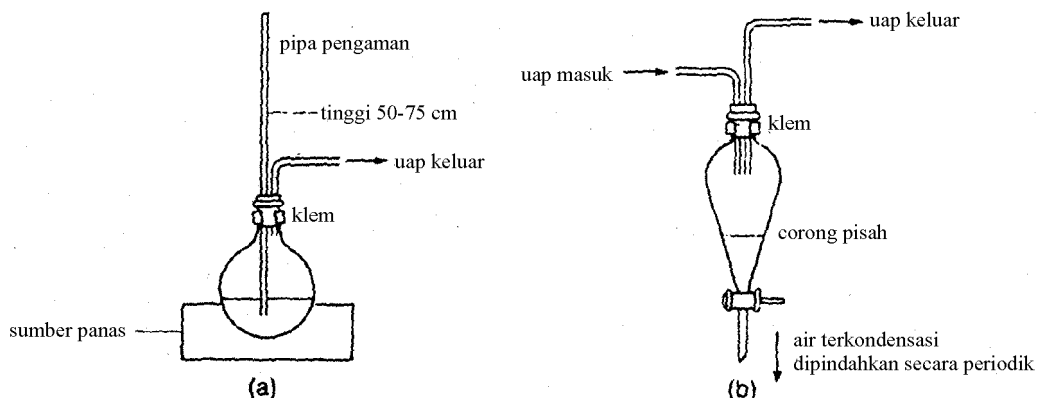
Selama air dan senyawa organik yang cukup ada dalam labu, temperatur *still head* akan tetap konstan selama distilasi. Jika distilat dalam kondenser sudah tampak jernih dan tidak ada lagi minyak yang menetes maka dapat dikatakan bahwa senyawa organik sudah habis terdistilasi. Setelah distilasi selesai, distilat dituang ke dalam corong pisah, dan selanjutnya lapisannya dipisahkan dengan cara biasa. Jika volume senyawa organik sangat sedikit bila dibanding dengan volume air, senyawa organik dapat diekstraksi dengan eter

atau pelarut yang cocok. Senyawa organik yang telah dipisahkan selanjutnya dikeringkan dengan agent pengering yang cocok.



Gambar 6.6. (a) Peralatan distilasi uap, (b) Sebuah *still head*, *splash head* atau *swan neck*

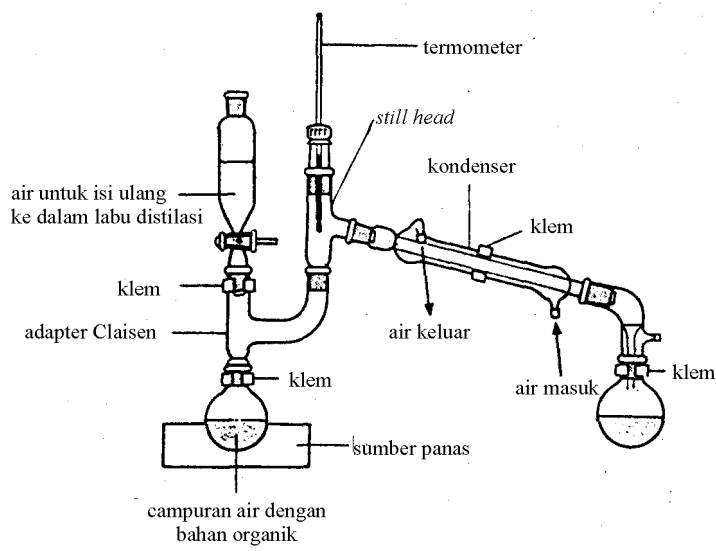
Laboratorium yang baik selalu menyediakan sumber uap air; dengan demikian alat distilasi uap dapat langsung dihubungkan dengan pipa gelas ke sumber uap air tersebut. Akan tetapi jika tidak ada sumber uap air yang tersedia, sebuah sumber uap dapat dirangkai seperti diperlihatkan pada Gambar 6.7. Sumber uap ini dapat dipanaskan dengan mantel penangas, atau dengan penangas lain. Hal yang perlu pula diperhatikan di sini adalah kecepatan aliran uap masuk ke dalam labu distilasi seharusnya disesuaikan dengan kecepatan cairan terdistilasi dari labu distilasi, jika tidak maka dapat terjadi penumpukan uap dalam labu distilasi.



Gambar 6.7. Peralatan generator uap

Cara mudah untuk melakukan distilasi uap adalah menempatkan campuran senyawa organik dan air dalam labu distilasi, dan melakukan distilasi sebagaimana lazimnya. Air

dan senyawa organik akan terdistilasi dengan cara yang sama jika uap dilewatkan ke dalam labu. Jelas prosedur ini jauh lebih mudah dilakukan, dan memerlukan alat distilasi sederhana seperti pada Gambar 6.8. Karena air dalam labu distilasi tidak rutin tergantikan di setiap uap air keluar meninggalkan labu, maka sebuah corong tetes yang berisi air ditempatkan di atas *still head* sehingga air dapat ditambahkan sewaktu-sewaktu.



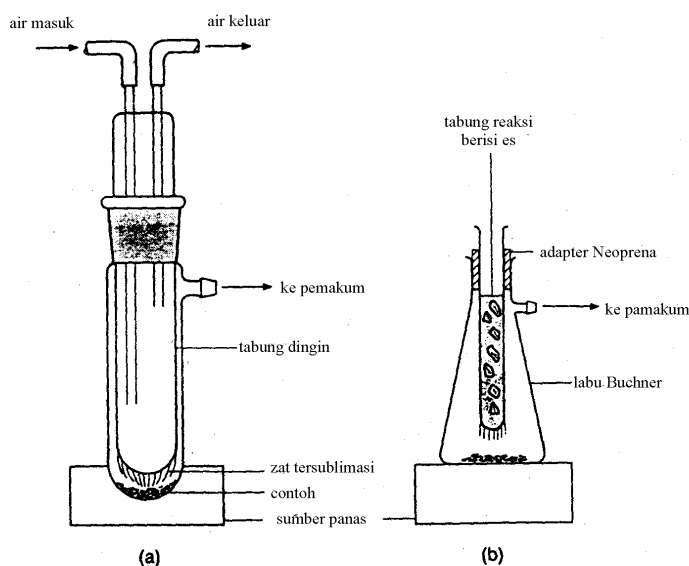
Gambar 6.8. Peralatan alternatif untuk distilasi uap

### 6.7 SUBLIMASI

Sublimasi mempunyai hubungan yang lebih dekat dengan distilasi. Dalam sublimasi, suatu padatan diubah menjadi uap tanpa melalui fase cair, yang kemudian terkondensasi pada permukaan dingin dalam keadaan murni. Tidak banyak padatan yang dapat menyublim dengan mudah, karena mereka biasanya mempunyai tekanan uap yang rendah. Akan tetapi, beberapa padatan mempunyai tekanan uap yang tinggi karena struktur molekulnya dalam keadaan padat menghasilkan gaya intermolekul yang lemah. Senyawa-senyawa seperti itu dapat dimurnikan dengan cara sublimasi, dan meninggalkan pengotor yang tekanan uapnya jauh lebih rendah. Seperti halnya dengan distilasi, kecepatan sublimasi dapat ditingkatkan dengan cara memanaskan contoh pada kondisi penurunan tekanan, tapi jangan memanaskan senyawa hingga pada titik lelehnya.

Sebuah rangkaian alat untuk sublimasi yang dikenal dengan sublimator diperlihatkan dalam Gambar 6.9. Alat ini terdiri atas tabung bermulut lebar yang dapat dihubungkan ke pemukiman; ke dalam tabung tersebut dipasang tabung berdiameter lebih kecil dengan aliran air masuk dan keluar. Contoh yang akan disublimasi ditempatkan dalam dasar

tabung luar dan dipanaskan, jika perlu di bawah kondisi vakum. Uap akan terkondensasi ulang pada permukaan dingin yang dikenal sebagai *cold finger*. Alat dirancang sedemikian rupa sehingga ruang antara contoh dengan *cold finger* kecil. Ketika sublimasi selesai (biasanya prosesnya sangat lambat), *cold finger* dapat dilepaskan dengan hati-hati, dan padatan murni yang diperoleh dikeruk.



Gambar 6.9. Alat untuk sublimasi

Jika alat sublimator khusus tidak tersedia, alat yang sama fungsinya dapat dirangkai dari peralatan gelas standar laboratorium, misalnya dari labu Buchner seperti yang diperlihatkan pada Gambar 6.9 (b). Variasi rangkaian dimungkinkan perlakuannya, yang penting adalah permukaan di atas contoh perlu pendinginan, tabung/labu luar dapat dipanaskan, jika perlu divakumkan.

### Soal Latihan

1. Gambarkan dan tunjukkan bagian-bagian secara sederhana alat distilasi, serta jelaskan fungsinya masing-masing.
2. Jelaskan untuk tujuan apa saja di mana distilasi dilakukan dalam laboratorium kimia organik.
3. Apakah fungsi distilasi fraksionasi dalam analisis senyawa organik? Coba Anda gambarkan beberapa bentuk kolom distilasi yang digunakan di dalam teknik laboratorium kimia organik.
4. Ada dua faktor yang harus dipertimbangan daripada kolom, yakni *throughput* dan *hold-up*. Jelaskan maksud kedua faktor tersebut.
5. Apakah fungsi penurunan tekanan uap di dalam distilasi senyawa organik?
6. Apakah yang dimaksud dengan distilasi uap, dan jelaskan persyaratan yang harus dipenuhi oleh sampel untuk dapat diterapkan distilasi uap?

## BAB VII

### KROMATOGRAFI LAPIS TIPIS DAN KOLOM

#### 7.1 PENDAHULUAN

Istilah kromatografi diturunkan dari fakta bahwa teknik ini mula-mula digunakan untuk memisahkan pigmen-pigmen (Greek, *chroma* = warna, *graphein* = menggambar), tetapi dengan berbagai modifikasi maka teknik ini digunakan dalam pemisahan zat-zat kimia, dan tidak lagi selalu dihubungkan dengan senyawa-senyawa berwarna.

Ketepatan dalam memilih prosedur semuanya tergantung pada perbendaan distribusi berbagai komponen-komponen campuran di antara dua fasa, yakni fasa bergerak dan fasa diam. Fasa bergerak dapat berupa cairan atau gas, dan fasa diam dapat berupa padatan atau cairan. Melalui kombinasi komponen-komponen tersebut maka diperoleh beberapa macam teknik kromatografi seperti pada Tabel 7.1.

Tabel 7.1. Teknik kromatografi

Fasa diam	Fasa bergerak	Teknik (pemisahan zat-zat)
Padat	Cairan	Kromatografi serapan (meliputi molekul-molekul alifatik dan aromatik)  Kromatografi fasa terbalik (molekul organik polar)  Kromatografi penyerapan gel (makromolekul)  Kromatografi pertukaran ion (molekul-molekul bermuatan, asam-asam amino)
Cair	Cair	Kromatografi partisi (molekul-molekul organik yang labil terhadap panas dan asam)
Cair	Gas	Kromatografi fasa uap atau gas-cair (molekul-molekul organik volatil)

Dalam bahasan ini akan dibicarakan jenis kromatografi yang sering digunakan dalam percobaan kimia organik, dan dapat digolongkan ke dalam kromatografi lapis tipis atau KLT (*thin layer chromatography*, TLC) dan kromatografi kolom (*column chromatography*). Di dalam golongan kedua kita akan meninjau tiga teknik yang umum

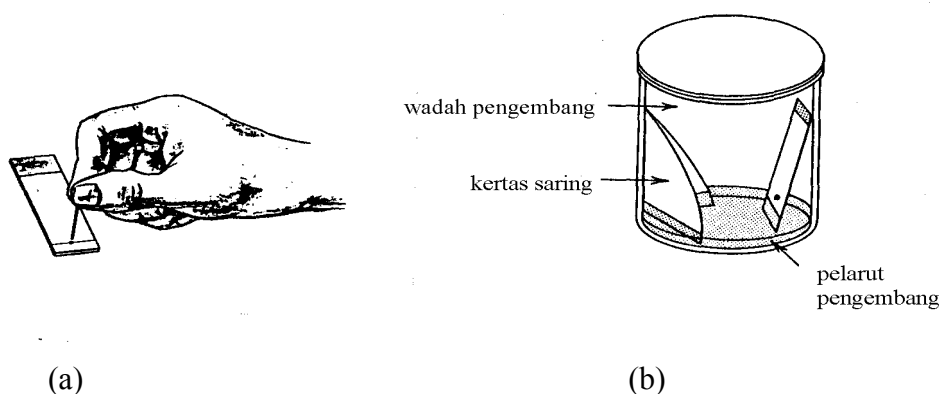
digunakan dalam laboratorium, yakni kromatografi kolom perkolasi (*percolation*), kromatografi kolom *'flash'* dan kromatografi kolom *'dry flash'*.

## 7.2 KROMATOGRAFI LAPIS TIPIS (KLT)

Kromatografi lapis tipis adalah suatu teknik pemisahan komponen-komponen campuran senyawa-senyawa yang melibatkan partisi suatu senyawa di antara padatan penyerap (*adsorbent*, fasa diam) yang dilapiskan pada pelat kaca atau plastik kaku dengan suatu pelarut (fasa gerak) yang mengalir melewati *adsorbent* (padatan penyerap). Pengaliran pelarut dikenal sebagai proses pengembangan oleh pelarut (elusi). Karena kesederhaan dan kecepatan analisisnya, KLT mempunyai peranan penting dalam pemisahan senyawa-senyawa yang volatilitasnya relatif rendah, baik senyawa organik maupun senyawa anorganik.

Di dalam analisis dengan KLT, satu contoh dalam jumlah yang sangat kecil ditempatkan (sebagai titik noda) di atas permukaan pelat tipis fasa diam (*adsorbent*), kemudian pelat diletakkan dengan tegak dalam bejana pengembang yang berisi sedikit pelarut pengembang (lihat Gambar 7.1).

Oleh aksi kapiler, pelarut mengembang naik sepanjang permukaan lapisan pelat dan membawa komponen-komponen contoh. Komponen-komponen contoh memanjat pelat KLT dengan kecepatan yang berbeda-beda, tergantung pada kelarutan komponen dalam pelarut dan derajat kekutan komponen teradsorpsi pada fasa diam. Hasilnya adalah sederetan bercak-becak (noda-noda) yang tegak lurus terhadap permukaan pelarut dalam bejana.

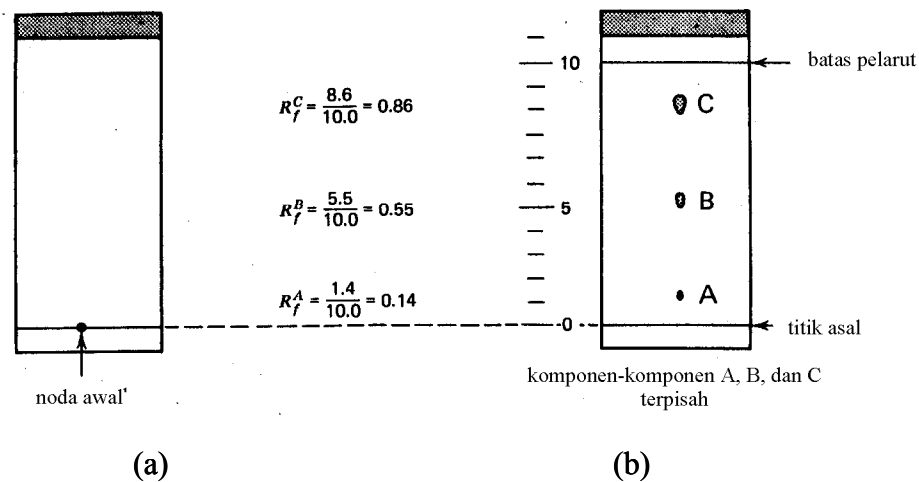


Gambar 7.1. Prosedur analisis KLT, (a) Proses penempatan noda; (b) Proses pengembangan noda

Kecepatan senyawa-senyawa sebagai komponen-komponen contoh memanjat pelat dibandingkan dengan kecepatan pelarut yang mendahuluinya. Harga perbandingan ini dikenal sebagai harga  $R_f$ , dan didefinisikan sebagai:

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh oleh senyawa}}{\text{Jarak yang ditempuh oleh pelarut}}$$

dengan titik asal adalah titik tengah noda contoh yang terdapat pada pelat KLT (Gambar 7.2).



Gambar 7.2. Pelat KLT: (a) pelat sebelum dikembangkan, (b) pelat setelah dikembangkan

Pada kondisi tertentu (*adsorbent*, pelarut, ketebalan lapisan, temperatur, dan kelembaban tertentu), harga  $R_f$  merupakan sifat karakteristik dari suatu senyawa.

### 7.3 ADSORBENT (PADATAN PENYERAP) DAN PELARUT PENGEMBANG

*Adsorbent* yang paling sering digunakan untuk KLT adalah alumina ( $Al_2O_3$ ) dan silika gel ( $SiO_2$ ). Alumina lebih polar daripada silika gel, dan senyawa ini sering dinyatakan lebih aktif daripada silika gel. Alumina lebih cocok untuk analisis senyawa-senyawa yang nonpolar atau kurang polar (seperti hidrokarbon, eter, aldehida, keton, dan alkil halida) karena senyawa-senyawa polar sangat kuat teradsorpsi pada *adsorbent* ini. Analisis KLT senyawa-senyawa polar pada alumina umumnya menghasilkan harga  $R_f$  yang rendah dan pemisahan yang minimal. Sebaiknya silika gel dipilih sebagai adsorbent untuk senyawa-senyawa polar (asam karboksilat, alkohol, amina) karena senyawa-senyawa non polar teradsorpsi lemah pada silika gel. Analisis KLT senyawa-senyawa nonpolar pada silika gel umumnya memberikan harga  $R_f$  yang tinggi dan pemisahan yang minimal.

Sifat-sifat pelarut pengembang juga merupakan faktor dominan dalam penentuan mobilitas komponen-komponen campuran. Jika pelarut lebih polar daripada suatu komponen campuran, molekul-molekul pelarut akan menggantikan molekul-molekul komponen pada padatan *adsorbent*, dan komponen-komponen menggunakan hampir seluruh waktunya berada dalam fasa bergerak (harga *R<sub>f</sub>* tinggi). Sebaliknya jika pelarut kurang polar daripada suatu komponen campuran, komponen akan tetap pada *adsorbent* dan tidak digerakkan oleh pelarut (*R<sub>f</sub>* = 0). Umumnya kemampuan suatu pelarut pengembang untuk menggerakkan senyawa pada suatu *adsorbent* berhubungan dengan polaritas pelarut. Kemampuan ini disebut kekuatan elusi, dan urutan kekuatan elusi beberapa pelarut tergambar dalam Tabel 7.2.

Tabel 7.2 Beberapa pelarut pengelusi untuk KLT

↑ P o l a r i t a s	Pelarut	Titik didih (°C)	↑ K e k u a t a n e l u s i
	Metanol	65	
	Etanol	78	
	Aseton	56	
	Etil asetat	77	
	Kloroform	61	
	Dietil eter	35	
	Metilen diklorida	41	
	Benzena	80	
	Toluena	111	
	Karbon tetraklorida	77	
	Heksana	68	

Sumber: Doyle, M. P. dan Mungall, W. L., 1980

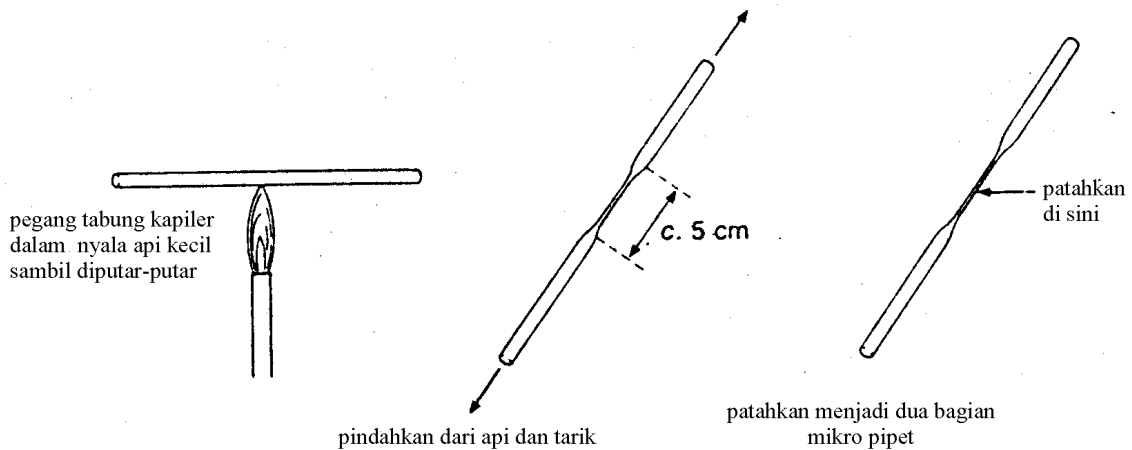
#### 7.4 PROSEDUR ANALISIS DENGAN KLT

Keberhasilan analisis dengan KLT sangat ditentukan oleh kemampuan dalam menerapkan prosedur. Adapun langkah-langkah penting dalam prosedur analisis ini adalah: penempatan noda (*spotting*), pengembangan noda (elusi), dan penampakan noda. Meskipun pelat KLT telah tersedia secara komersial, namun dalam keadaan tertentu kadang kita dituntut untuk membuatnya sendiri.

##### Penempatan noda (*spotting*)

Dalam analisis dengan KLT, contoh yang akan dianalisis dilarutkan dalam pelarut volatil yang sesuai (konsentrasi 5 – 10%). Kemudian disiapkan pipa kapiler yang telah diruncingkan ujungnya (lubang pada ujung pipa kapiler sangat sempit) dengan cara melelehkan pipa kapiler tersebut di atas nyala api kecil (Gambar 7.3). Selanjutnya dibuat

garis lurus (gunakan pinsil tumpul) yang memotong pelat KLT pada jarak  $\pm 1$  cm dari ujung pelat. Sekarang dengan menggunakan pipa kapiler, larutan contoh ditotolkan pada garis lurus yang telah dibuat. Untuk maksud ini, pipa kapiler dicelupkan ke larutan contoh, kemudian disentuhkan ujungnya pada pelat (diameter noda  $< 2$  mm). Pelarut contoh dibiarkan menguap hingga noda pada pelat menjadi kering, selanjutnya dikembangkan dalam wadah pengembang.



Gambar 7.3 Pemotongan pipa kapiler

**Cacatan:** contoh 5–10% sebanyak 0,02 ml sudah cukup untuk digunakan mengidentifikasi komponen-komponennya

### Prosedur pengembangan noda

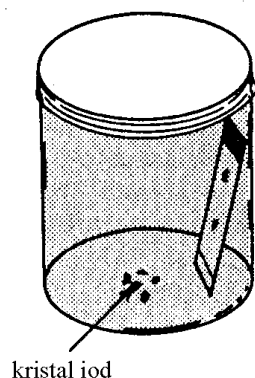
Untuk keperluan pengembangan noda, dapat digunakan botol bermulut lebar atau gelas Erlenmeyer dengan penutup karet. Masukkan pelarut pengembang ke dalam bejana pengembang dengan kedalaman 0,5 cm. Pasang sepotong kertas saring di dalam bejana pengembang untuk mengetahui terjadinya kesetimbangan antara cairan dan uap di dalam bejana. Setelah kertas saring jenuh dengan uap pelarut pengembang, masukkan pelat KLT ke dalam bejana pengembang (ujung yang telah dinodai berada di sebelah bawah, dan noda tidak boleh terbenam dalam pelarut), kemudian tutup bejana tersebut (lihat Gambar 7.1, b). Biarkan pelarut memanjat pelat KLT sampai mencapai ketinggian kurang lebih 1 cm dari puncak pelat, dan kemudian keluarkan pelat dari bejana. Segeralah memberi tanda tinggi pelarut pada pelat, dan biarkan pelarut menguap dari pelat KLT.

### Prosedur penampakan noda

Jika senyawa yang dianalisis dengan KLT adalah senyawa yang tidak berwarna, maka diperlukan suatu prosedur untuk mendeteksi noda yang diamati. Senyawa-senyawa yang dapat menyerap sinar (fluoresence) dapat ditampakkan melalui penyinaran pelat dengan sinar ultraviolet (lampu ultraviolet) di dalam tempat yang gelap. Senyawa seperti itu akan memancarkan sinar yang diserap sehingga tampak sebagai noda yang terang pada pelat.

Jika padatan penyerap pada pelarut KLT telah mengandung indikator *fluoresent*, maka seluruh pelat akan menjadi terang bila disinari dengan lampu ultraviolet kecuali daerah di mana senyawa berada. Keberadaan senyawa ditandai dengan noda hitam pada saat penyinaran.

Metode lain yang umum digunakan untuk menampakkan senyawa-senyawa organik adalah metode yang melibatkan pembentukan molekul-molekul kompleks dengan iod (kecuali alkana dan alkil halida) (Gambar 7.4).



Gambar 7.4. Penampakan noda dengan kristal iod

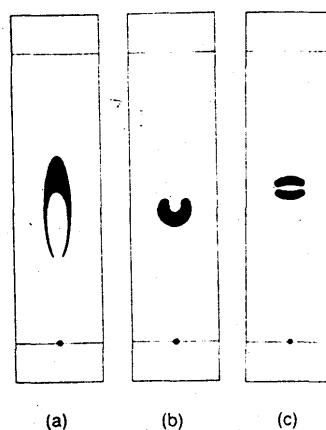
Beberapa butir kristal iodium dimasukkan ke dalam bejana yang sama dengan yang digunakan dalam prosedur pengembangan noda. Pelat KLT yang telah dikembangkan dimasukkan ke dalam bejana dan kemudian ditutup rapat. Biarkan pelat KLT di dalam bejana sampai timbul noda yang berwarna coklat tua. Bila noda sudah cukup jelas untuk diidentifikasi, keluarkan pelat KLT dari bejana dan segera lingkari noda dengan pensil. Untuk menghilangkan warna noda kembali, letakkan pelat di dalam open sehingga iod menyublim dari pelat dan noda segera memudar. Masih banyak alternatif prosedur secara kimia yang bisa digunakan untuk mendeteksi senyawa-senyawa organik tertentu, di antaranya tertera dalam Tabel 7.3.

Kadang-kadang noda tampak seperti tercoreng atau bulan sabit terbalik disebabkan muatan pelat berlebih atau masalah kelarutan. Senyawa-senyawa seperti amina dan asam karboksilat yang mana terikat sangat kuat pada sisi aktif padatan penyerap (Gambar 7.5, a) kadang menyebabkan noda tampak seperti bulan sabit terbalik. Hal yang kebanyakan terjadi adalah yang disebabkan ketidak-cermatan dalam penotolan, sehingga padatan permukaan penyerap rusak oleh penotol, akibatnya komponen-komponen memanjat ke atas pada permukaan yang cacat dan menghasilkan noda tampak seperti Gambar 7.5, b. Noda yang tampak seperti garis atau ganda (Gambar 7.5, c) adalah akibat penggunaan pelarut polar dalam pengembangan.

Tabel 7.3. Zat-zat penampak noda dan metodenya

Sistem penampak noda	Senyawa-senyawa yang diperlihatkan	Pengamatan
Uap amoniak	Fenol	Bermacam-macam warna noda (beberapa senyawa-senyawa berwarna dapat berubah warna).
5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> + 0,2% Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> dalam H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2%, diikuti dengan pemanasan hingga 150°C.	Digunakan umum	Noda biru tua, sering kali berguna jika pereaksi lain gagal.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50%, diikuti dengan pemanasan hingga 150°C.	Digunakan umum	Noda hitam, sering kali berguna jika pereaksi lain gagal.
Larutan berair FeCl <sub>3</sub> 1%	Fenol-fenol dan senyawa yang berenolisasi.	Macam-macam warna noda.
Uap HCl	Amina aromatik.	Bermacam warna noda (beberapa senyawa berwarna dapat berubah warna).
0,3% ninhidrin dalam n-BuOH dengan 3% AcOH, diikuti dengan pemanasan hingga 125°C selama 10 menit.	Asam amino dan amina.	Noda biru.
0,5 % 2,4-dinitrofenilhidrazina dalam HCl 2 M.	Aldehida dan keton.	Noda merah dan kuning.
0,5 g vanilin, 0,5 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 9 mL EtOH.	Digunakan umum.	Berbagai warna noda.
0,5% PdCl <sub>2</sub> dengan beberapa tetes HCl pekat	Senyawa yang mengandung sulfur dan selenium.	Warnan noda, noda merah dan kuning.

Sumber : Harwoods, Moody C. J., tahun 1989.



Gambar 7.5 Bentuk noda aneh KLT dari senyawa senyawa-senyawa murni: (a) senyawa yang mempunyai gugus asam atau basa kuat; (b) permukaan penyerap rusak pada penotolan; (c) senyawa dikembangkan dengan pelarut yang sangat polar.

### Pembuatan pelat KLT

Pelat KLT (20cm x 20 cm) dengan suatu lapisan alumina atau silika gel yang rata di atas kaca atau plastik telah tersedia secara komersial. Pelat KLT yang pendukungnya adalah plastik yang merupakan polimer organik yang berfungsi untuk mengikat padatan penyerap pada pendukung. Pelat ini dapat tahan lama dan dapat dipotong dengan gunting menjadi pelat-pelat berukuran kecil. Pelat KLT yang telah diimpregnasi dengan indikator fluorescent juga telah tersedia secara komersial.

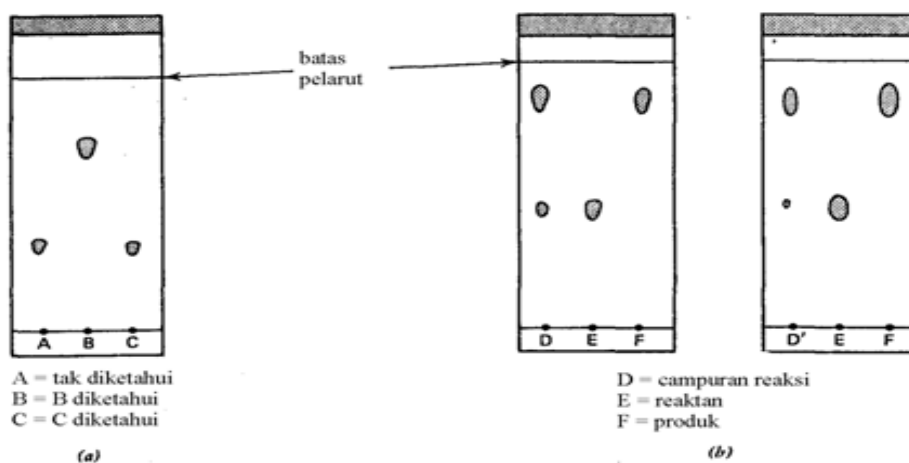
Pelat KLT dapat dibuat di laboratorium dengan biaya yang rendah, dengan menggunakan pelat kaca berukuran 20 cm x 20 cm. Dalam prosedur pembuatannya, umumnya padatan penyerap dibuat seperti bubur (*slurry*) dalam air (perbandingan 1:2) dan ditebarkan di atas pendukung, sedapat mungkin menggunakan *spreader*. Jika menggunakan kalsium sulfat sebagai perekat, bubur harus ditebar sesegera mungkin setelah pencampuran. Lapisan didiamkan selama 20-30 menit. Pelat yang telah terlapisi dipanaskan dalam oven untuk menghilangkan air dan mengaktifkan padatan penyerap. Semakin tinggi temperatur semakin tinggi pula aktivitasnya. Tapi perlu dipertimbangkan bahwa kalsium sulfat mengikat padatan penyerap melalui pembentukan dihidratnya, dan akan terdehidrasi kembali oleh pemanasan yang tinggi dan lama. Untuk jenis pelat silika gel, pemanasan cukup pada 110°C selama ½ jam; atau untuk selulosa, pemanasan cukup 50°C selama ½ jam. Untuk mengaktifkan alumina secara penuh, diperlukan pemanasan pada temperatur tinggi, yaitu 250°C selama 4 jam. Dalam hal ini alumina harus bebas dari perekat. Derajat pemanasan adsorbent tergantung pada contoh yang akan dipisahkan.

Cara yang sederhana untuk membuat pelat KLT adalah dengan mencelupkan pelat pendukung ke dalam bubuk yang terbuat dari 25 g silika gel dalam 100 mL kloroform. Oleh karena hanya satu sisi dari pendukung (misalnya *slide* mikroskop) yang akan dilapisi maka digunakan dengan dua *slide* mikroskop yang didempetkan, kemudian dicelupkan ke dalam bubuk, diangkat dan dikeringkan dengan udara terbuka/udara kering. Jika padatan penyerap mengandung kalsium sulfat, pengikatan dapat diefektifkan melalui pemanasan pelat. Walaupun pelat KLT ini tidak serata dengan pelat yang dibuat dengan menggunakan spreader, tetapi sudah dapat digunakan, misalnya dalam uji pendahuluan.

### 7.5 ANALISIS KUALITATIF DENGAN KLT

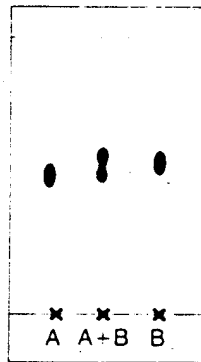
Meskipun metode KLT tidak memberikan informasi secara langsung tentang struktur suatu senyawa, tetapi harga  $R_f$  yang identik dari suatu senyawa yang strukturnya belum diketahui (unknown) dengan senyawa yang telah diketahui strukturnya (senyawa standar) dalam beberapa pelarut pengembang yang berbeda-beda menunjukkan bahwa kedua senyawa adalah identik.

Untuk membandingkan senyawa yang tak diketahui dengan senyawa yang diketahui strukturnya, masing-masing senyawa ditempatkan (sebagai noda) pada pelat KLT yang sama, dan pelat KLT dikembangkan dalam pelarut yang sesuai (Gambar 7.6).



Gambar 7.6. Penerapan KLT: (a) Identifikasi senyawa, (b) Monitoring reaksi kimia

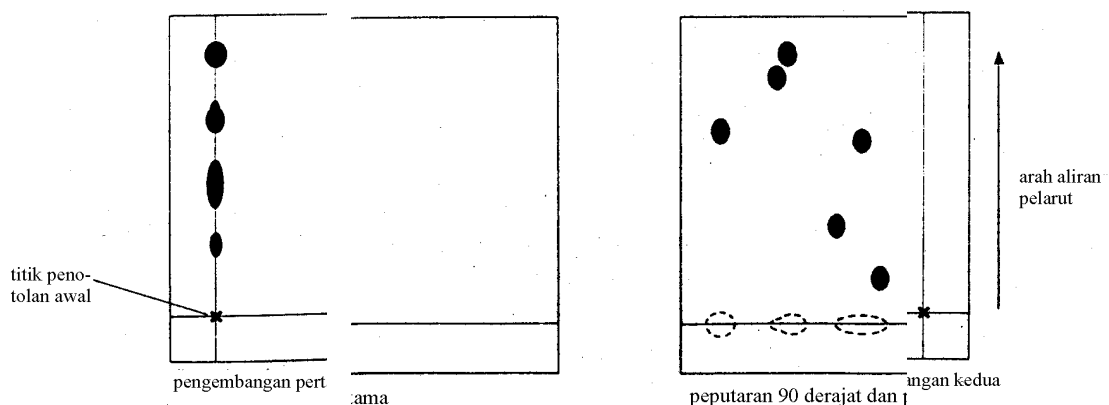
Identitas senyawa yang tidak diketahui strukturnya dapat disimpulkan dengan membandingkan harga-harga  $R_f$ -nya dengan senyawa standar.



Gambar 7.7 *Double spotting* memperlihatkan harga Rf yang hampir sama dari senyawa yang berbeda.

Teknik yang paling baik untuk mengidentifikasi suatu senyawa bila tersedia senyawa standar adalah dengan melakukan teknik *double spotting*. Dengan menggunakan kapiler yang berbeda, senyawa tak-diketahui dan senyawa standar ditotolkan bersama-sama di atas pelat KLT pada titik yang sama (gunakan kapiler yang berlainan). Totolkan pula senyawa tak-diketahui dan senyawa standar pada titik yang berbeda di atas pelat yang sama. Kemudian kembangkan dengan pelarut yang sesuai. Perbedaan sedikit harga Rf menyebabkan noda campuran tampak seperti pada Gambar 7.7. Jika noda campuran tampak tidak memanjang, ulangi teknik *double spotting* ini dengan menggunakan pelarut pengembang yang lain.

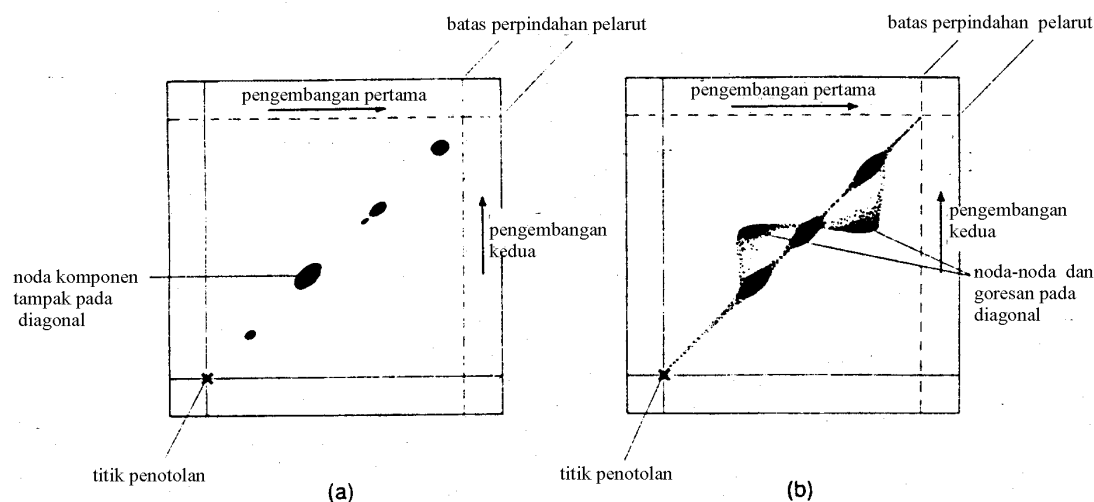
Analisis seperti ini dapat dibuat lebih sensitif dengan melakukan *kromatografi dua dimensi*. Teknik ini melibatkan penotolan noda pada titik di atas sudut pelat yang berjarak masing-masing 1 cm dari tepi pelat (Gambar 7.8).



Gambar 7.8. Tahap pengembangan kromatogram dua dimensi.

Setelah pengembangan pertama, pelat diputar 90°, dan kemudian dikembangkan lagi dengan pelarut kedua ke arah yang tegak lurus dengan arah pengembangan pertama. Dengan menggunakan pelarut yang berbeda dalam masing-masing pengembangan akan meningkatkan kepekaan analisis.

Kegunaan tambahan analisis KLT dua dimensi adalah untuk melihat apakah beberapa noda yang tampak adalah benar-benar hasil dari suatu campuran, atau akibat dekomposisi komponen tunggal di atas pelat KLT silika sebagaimana sering terjadi jika senyawa yang dianalisis peka terhadap asam. Untuk keperluan ini, totolkanlah contoh pada sudut pelat dan kembangkan sebagaimana biasa dalam suatu sistem pelarut, putar pelat 90° dan ulangi proses pengembangan dalam sistem pelarut yang sama (Gambar 7.9). Jika pada penampakan noda pada pelat, beberapa noda (biasanya rusak) tidak tampak pada diagonal dari noda asal ke persimpangan garis batas jangkauan pelarut, komponen-komponen contoh tersebut tidak stabil terhadap kondisi pelat KLT.



Gambar 7.9. (a) Kromatogram dua dimensi suatu campuran komponen-komponen stabil; (b) Kromatogram dua dimensi di mana dekomposisi terjadi.

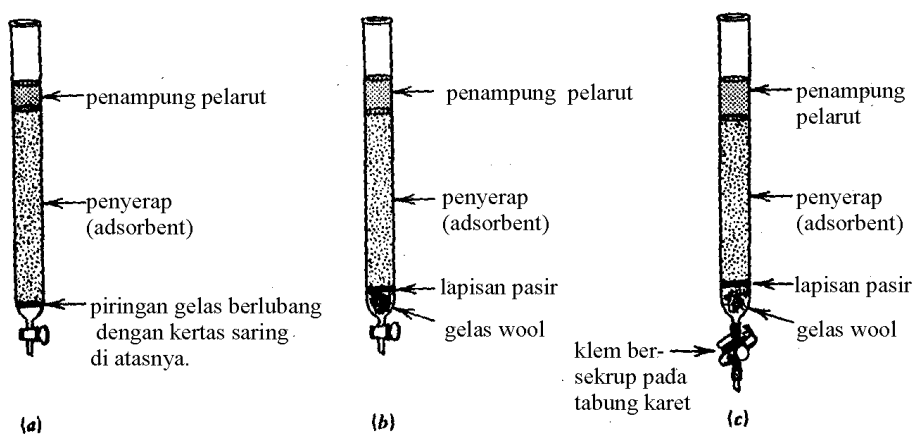
## 7.6 KROMATOGRAFI KOLOM

Seperti halnya KLT, kromatografi kolom adalah suatu bentuk kromatografi serapan (*adsorption chromatography*). Kromatografi kolom juga disebut kromatografi elusi (*elution chromatography*) karena senyawa-senyawa yang terpisah dielusikan dari dalam kolom. Prinsip kromatografi kolom sama dengan prinsip dalam KLT, yakni senyawa-

senyawa dalam campuran terpisahkan oleh partisi antara padatan penyerap sebagai fasa diam dan pelarut sebagai fasa bergerak yang mengalir melewati padatan penyerap. Semakin kuat keterserapannya suatu zat pada fasa diam dan semakin menurun kelarutannya zat tersebut dalam fasa bergerak, maka semakin lambat zat tersebut bermigrasi sepanjang fasa diam dengan arah yang searah dengan aliran pelarut.

Dalam kromatografi kolom, penyerap dikemas dalam kolom gelas dan pelarut mengalir melewati partikel-partikel penyerap. Karena kolom gelas dapat menampung lebih banyak penyerap maka dibanding dengan KLT, kromatografi kolom dapat digunakan untuk memisahkan materi dalam jumlah yang lebih banyak, biasanya dalam skala gram.

Beberapa jenis kolom dilaboratorium diperlihatkan dalam Gambar 7.10. Beberapa kolom mempunyai pelat kaca yang berlubang-lubang kecil atau berpori-pori pada dasarnya yang berfungsi untuk menahan penyerap dalam kolom, dan keran untuk mengontrol aliran fasa cair yang melalui kolom. Perbandingan panjang kolom dengan diameter kolom paling sedikit 10:1.



Gambar 7.10. Kolom kromatografi

### Padatan Penyerap (Adsorbent)

Ada dua jenis padatan penyerap yang paling umum digunakan untuk kromatografi kolom adalah alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dan silika gel ( $\text{SiO}_2$ ). Alumina digunakan untuk pemisahan senyawa-senyawa organik nonpolar dan semi polar, sedangkan silika gel adalah padatan penyerap yang umum digunakan untuk pemisahan senyawa-senyawa organik polar. Aktivitas alumina dan silika gel keduanya bermacam-macam, sangat tergantung pada

banyaknya air yang ada dalam padatan penyerap. Padatan penyerap yang paling aktif adalah yang paling sedikit mengandung air.

Alumina perdagangan tersedia dalam kondisi asam, netral, atau basa. Secara normal, silika gel sedikit bersifat asam. Senyawa-senyawa basa teradsorpsi paling kuat pada padatan penyerap asam, dan senyawa-senyawa asam paling kuat teradsorpsi pada padatan penyerap basa. Jika suatu senyawa adalah asam kuat atau basa kuat maka pemisahan yang paling baik terjadi pada padatan penyerap yang sifat asamnya atau basanya hampir sama. Padatan penyerap yang sifatnya berlawanan dengan senyawa, dapat mengadsorpsi senyawa dengan cukup kuat.

Asam atau basa dapat mengkatalis reaksi-reaksi kimia seperti hidrolisis ester, isomerisasi ofelin, dan reaksi kondensasi aldehida dan keton. Oleh karena itu, senyawa yang rentan terhadap reaksi ini harus dikromatografi pada suatu padatan penyerap yang tidak akan menimbulkan reaksi-reaksi tersebut.


### **Pelarut Pengelusi**

Pelarut pengelusi yang digunakan untuk kromatografi kolom adalah sama dengan yang digunakan untuk KLT (lihat Tabel 7.2). Semakin polar pelarut yang digunakan semakin cepat pula semua komponen-komponen dalam campuran dalam campuran bermigrasi melalui kolom. Rendah atau tidak adanya pemisahan komponen-komponen nonpolar dari suatu campuran dapat terjadi bila digunakan pelarut polar. Pada sisi lain, bila pelarut nonpolar digunakan untuk mendapatkan pemisahan optimum senyawa-senyawa nonpolar maka komponen-komponen polar dalam campuran tidak akan terelusikan. Untuk menyelesaikan masalah semacam itu dan untuk mencapai pemisahan yang optimum senyawa polar dan senyawa nonpolar dalam suatu campuran, komposisi pelarut yang melewati kolom dapat diubah secara bertingkat ke pelarut yang lebih polar dengan cara menaikkan komposisi pelarut yang lebih polar dalam suatu campuran dua pelarut (*gradient elution*). Sebagai alternatif, dibuat langkah-langkah perubahan komposisi pelarut untuk memperoleh pemisahan yang optimum.

Pemilihan sistem pelarut untuk pemisahan suatu campuran dengan kromatografi kolom didasarkan atas studi sistematis analisis pelarut pemisahan campuran dengan KLT. Meskipun demikian, hasil yang diperoleh dari KLT dimungkinkan tidak langsung diterapkan dalam kromatografi kolom. Hal ini karena kromatografi kolom umumnya memberikan pemisahan yang rendah daripada yang dilakukan dengan KLT. Suatu langkah

atau *gradient elution* paling berguna bila kromatogram lapis tipis dari campuran yang telah dikembangkan dalam suatu pelarut berpolarisasi rendah, memperlihatkan pemisahan yang baik untuk senyawa-senyawa nonpolar, sedangkan komponen-komponen polar ada pada titik asal.

Tabel 7.4. Urutan Kenaikan Kekuatan Elusi Pelarut Murni dan Campuran Pelarut

Metanol	 Kekuatan elusi meningkat
Etanol	
1-Propanol	
Tetrahidrofuran	
Etil asetat	
Etil eter-metanol (99:1)	
Etil eter	
Sikloheksana-etil asetat (20:80)	
Dikorometana-etil eter (60:40)	
Sikloheksana-etil asetat (80:20)	
Kloroform	
Dikorometana	
Benzena	
Toluena	
Sikloheksana	
Heksana	

Sumber: Doyle, M. P. dan Mungall, W. L., 1980

### Kolom Kromatografi

Kemasan padatan penyerap dalam kolom gelas harus merata, tanpa ada rongga udara atau retakan. Penyerap yang tidak merata dalam kolom dapat mengganggu jalannya eluen dan mencegah pemisahan yang optimum. Metode pengemasan padatan penyerap dalam kolom yang umumnya cukup berhasil adalah teknik pengemasan bubuk (*slurry packing technique*).

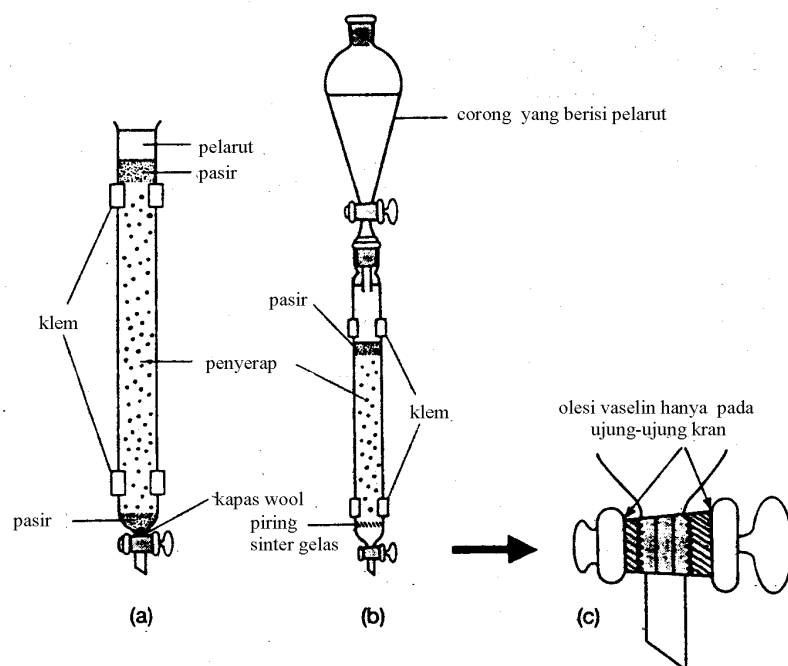
Di dalam metode ini, kolom dijepit erat dengan posisi tegak dan kran tertutup. Jika kolom dilengkapi dengan pelat gelas berlubang, pasang kertas saring di atas pelat gelas tersebut. Akan tetapi jika kolom tidak dilengkapi dengan pelat gelas, masukkan *glass wool*. Kemudian masukkan pasir bersih ke dalam kolom sampai ketebalan 1 cm, lalu kolom diisi dengan pelarut hingga  $\frac{1}{4}$  volume kolom. Pelarut dan padatan penyerap dicampur dalam gelas piala sampai membentuk bubuk (*slurry*). Kran kolom dibuka hingga pelarut menetes ke dalam gelas Erlenmeyer. Kemudian bubuk penyerap dan pelarut dituang ke dalam

kolom pada kecepatan tertentu, penuangan dan kecepatannya dipertahankan sampai mencapai tinggi yang diinginkan.

Dalam pengemasan kolom, tinggi pelarut harus dijaga agar tetap diatas permukaan padatan penyerap. Seperempat bagian kolom pada bagian atas (puncak) biasanya tidak diisi dengan padatan penyerap. Hal ini dimaksudkan untuk dijadikan penampung pelarut. Pada saat kolom sudah terisi dengan padatan penyerap dengan ketinggian yang diinginkan, pelarut dialirkan dari kolom hingga tinggi cairan hanya mencapai permukaan padatan penyerap. Sekarang kemasan kolom sudah siap digunakan.

### Penempatan Contoh ke Dalam Kolom

Di dalam prosedur yang digunakan untuk kromatografi kolom, campuran yang akan dipisahkan dilarutkan ke dalam sesedikit mungkin pelarut yang sesuai (maksimum volume pelarut yang digunakan untuk melarutkan contoh harus tidak lebih dari 1/20 volume kemasan kolom). Jika total campuran tidak larut dalam pelarut sejumlah itu, maka dapat ditambahkan sedikit pelarut polar. Dengan bantuan pipet, larutan campuran dipindahkan ke atas puncak padatan penyerap dalam kolom (Gambar 7.11).



Gambar 7.11. Prosedur untuk kromatografi kolom

Kran pada dasar kolom dibuka dan pelarut mengalir keluar sampai tinggi larutan contoh dalam kolom hanya mencapai puncak padatan penyerap. Dengan sangat hati-hati, cuci sisa contoh yang menempel pada puncak kolom dengan menggunakan pelarut segar

sedikit mungkin. Tambahkan pasir bersih pada puncak kolom sampai mencapai ketebalan 1 cm, untuk mencegah rusaknya adsorbent di dalam proses penambahan pelarut pengelusi. Bagian kolom yang kosong diisi dengan pelarut. Pelarut yang mengalir dari kolom di kumpulkan dalam fraksi-fraksi yang terpisah. Kecepatan aliran dan ukuran fraksi tergantung pada diameter kolom. Umumnya, 10 mL fraksi terkumpul pada kecepatan 1-2 mL/ menit dari kolom berdiameter-dalam 1 cm, 50 mL fraksi terkumpul pada kecepatan 4-5 mL/ menit dari kolom yang berdiameter-dalam 2 cm, dan bahkan fraksi yang lebih besar dapat terkumpul pada kecepatan alir yang lebih cepat dari kolom yang berdiameter-dalam lebih besar.

Karena perbedaan kepolaran maka komponen-komponen contoh berimigrasi melalui kolom dengan kecepatan yang berbeda-beda, sehingga komponen-komponen contoh terpisah dan terkumpul pada fraksi *eluat* yang berbeda. Masing-masing fraksi dipisahkan dengan evaporasi. Larutan pekat yang dihasilkan dianalisis dengan KLT untuk menentukan komposisi materi dalam fraksi. Selanjutnya fraksi yang mengandung komponen murni yang sama digabung, dan komponen tersebut telah terisolasi.

### Soal Latihan

1. Apakah fungsi teknik Kromatografi di dalam teknik laboratorium ?
2. Apakah yang dimaksud dengan Rf dan fungsi dari Rf ini di dalam analisis secara kromatografi?
3. Bagaimanakah cara menggunakan kromatografi lapis tipis di dalam analisis kemurnian senyawa organik? Uraikan disertai dengan gambar.
4. Jelaskan cara pemilihan adsorben dan pelarut pengembang di dalam teknik kromatografi lapis tipis.
5. Sebutkan beberapa zat penampak noda di dalam teknik kromatografi lapis tipis dan metode penggunaan zat penampak noda.
6. Uraikan mengenai penggunaan plat di dalam teknik kromatografi lapis tipis (KLT).
7. Teknik yang paling baik untuk mengidentifikasi suatu senyawa bila tersedia senyawa standar adalah dengan melakukan teknik *double spotting*. Jelaskan cara melakukan teknik ini.

## **BAB VIII**

### **TEKNIK PENYIAPAN CONTOH UNTUK ANALISIS SPEKTROSKOPI**

#### **8.1 PENDAHULUAN**

Spektroskopi adalah metode elusidasi struktur yang sering digunakan setelah melakukan sintesis atau isolasi suatu senyawa komponen bahan alam. Metode ini meliputi spektroskopi Ultraviolet dan Tampak (dalam bahasa Inggris disingkat UV-Vis spectroscopy), spektroskopi Infra-Merah (Infrared spectroscopy, IR), spektroskopi Resonansi Magnet Inti Proton Hidrogen (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy,  $^1\text{H-NMR}$ ), dan Spektroskopi Massa (mass spectroscopy, MS). Cara penyiapan contoh untuk keperluan analisis dengan metode-metode tersebut adalah berbeda-beda.

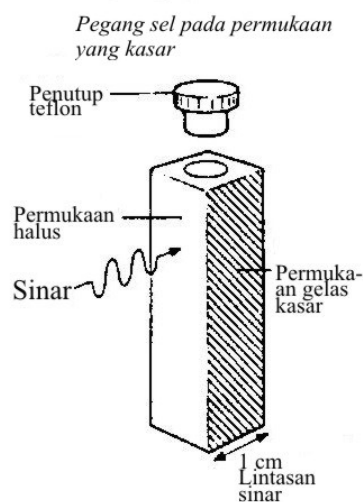
#### **8.2 ANALISIS SPEKTROSKOPI ULTRAVIOLET DAN TAMPAK (UV-Vis)**

Meskipun spektrometer dapat mengukur spektra UV contoh padatan dengan memantulkan sinar di atas permukaan padatan tersebut, akan tetapi kimiawan organik secara rutin mengukur spektra UV senyawa organik dalam bentuk larutan di dalam suatu sel khusus. Ada tiga faktor yang harus diperhatikan di dalam menyiapkan contoh untuk analisis UV, yaitu jenis sel, konsentrasi larutan, dan pelarut yang digunakan.

##### **Sel**

Sel untuk spektroskopi UV terbuat dari kuarsa, gelas atau plastik. Meskipun kuarsa transparan pada seluruh daerah antara 200-700 nm, akan tetapi gelas dan plastik *terpotong* di daerah antara 350 dan 300 nm, tidak tempus sinar pada daerah panjang gelombang yang lebih pendek dari itu, dan hanya digunakan dalam daerah spektrum sinar tampak. Oleh karena itu, untuk analisis pada daerah ultraviolet maka spektroskopi harus menggunakan sel kuarsa. Ada beberapa kekurangan sel kuarsa, yaitu mudah pecah dan sangat mahal daripada gelas dan plastik, dan harus ditangani dengan sangat hati-hati. Meskipun sel plastik lebih murah, akan tetapi sel plastik hanya dapat digunakan dengan pelarut tertentu, biasanya air atau alkohol. Apapun bahannya, sel UV yang baku berbentuk kubus dengan ketebalan 1 cm dan tinggi 3 cm (Gambar 8.1). Permukaan yang dihadapkan kepada berkas sinar, dan sel dibuat sedemikian rupa sehingga panjang lintasan yang dilalui oleh sinar tepat 1 cm. Permukaan lain dibuat kasar untuk membedakan dengan permukaan yang halus, dan permukaan kasar tersebut yang pegang bila memegang sel. Untuk mengurangi volume

dan panjang sel tersebut dapat dilakukan dengan memasang *filler plugs*. Sel-sel bervolume kecil dengan panjang 1 cm juga telah tersedia. Jika volume larutan yang ada sangat sedikit maka dapat digunakan mikrosel. Mikrosel adalah suatu sel dengan luas penampang internal 2 mm dan panjang sependek 0,1 mm.



Gambar 8.1 Sel UV baku 1 cm

Berbagai macam sel kuarsa yang dapat digunakan untuk menentukan spektra senyawa dalam fase gas juga telah tersedia. Sel-sel tersebut dilengkapi dengan pipa aliran gas masuk dan keluar, serta mempunyai panjang antara 1,0 sampai 100 mm. Telah tersedia pula sel berjaket yang dapat dilalui cairan bersirkulasi untuk mengontrol temperatur.

### Konsentrasi larutan

Di dalam menyiapkan larutan, contoh harus ditimbang dengan teliti dan volumenya harus diukur dengan labu ukur. Pengenceran dapat dilakukan sampai konsentrasi yang dikehendaki tercapai. Kebersihan sel adalah suatu hal yang sangat penting. Sel harus dibilas beberapa kali dengan pelarut dan diperiksa absorpsinya. Pembilasan sel dapat dilakukan pula dengan menggunakan deterjen atau asam nitrat panas untuk menghilangkan sisa-sisa contoh sebelumnya.

Absorbansi suatu contoh adalah sebanding dengan konsentrasi dan panjang sel yang dilalui sinar, sesuai dengan pernyataan

$$A = \epsilon C l$$

Jika menggunakan sel UV standar,  $l = 1$ , maka

$$A = \varepsilon C$$

Oleh karena harga maksimum  $A$  yang biasa dapat dijangkau oleh spektrometer adalah 2 maka perlu memilih konsentrasi yang akan memberikan harga  $A$  tetap berada dalam cakupan tersebut. Meskipun harga koefisien ekstinsi  $\varepsilon$  relatif sulit diketahui, tapi hal ini dapat diakali karena tidaklah lazim bagi senyawa organik mempunyai  $\varepsilon$  dengan nilai 10.000 atau lebih. Untuk menerapkan harga  $l = 1$  dan  $\varepsilon = 10.000$  ke dalam hukum Beer-Lambert agar menghasilkan harga  $A = 1$  maka perlu suatu larutan yang konsentrasinya  $10^{-4}$  M (0,0001 M). Jadi apabila di dalam suatu analisis dengan spektroskopi UV memberikan harga  $A$  yang sangat besar maka jalan keluarnya adalah melakukan pengenceran terhadap contoh yang dianalisis.

Masalah lain yang mungkin ditemui dalam spektra UV adalah senyawa yang dianalisis mempunyai dua kromofor dengan koefisien ekstinsi lebar. Sebagai contoh, senyawa mungkin mempunyai sebuah kromofor dengan koefisien ekstinsi 10.000 pada penyerapan 250 nm, dan senyawa ini mungkin pula memiliki penyerapan dengan intensitas yang lebih lemah ( $\varepsilon = 100$ ) yang disebabkan oleh kromofor lain, katakanlah pada 350 nm. Jika spektrometer dijalankan pada konsentrasi 0,0001 M maka mungkin kita dapat melihat puncak yang lebar ( $A = 1$ ) pada 250 nm, tapi kromofor kedua akan mempunyai serapan 0,01; yakni sebuah puncak yang sangat kecil dan mungkin saja hilang. Masalah ini dapat disiasati dengan melakukan analisis pada dua konsentrasi yang berbeda dengan faktor perbedaan 100. Pertama buatlah konsentrasi yang lebih pekat dan jalankan spektrumnya, kemudian encerkan contoh tersebut dan jalankan spektrumnya.

### **Pelarut**

Persyaratan utama terhadap suatu pelarut untuk spektroskopi UV adalah pelarut tersebut harus transparan terhadap sinar UV dengan keseluruhan panjang gelombangnya. Banyak jenis pelarut yang memenuhi syarat tersebut (Tabel 8.1). Tiga pelarut yang umum adalah sikloheksana, etanol 95 %, dan 1,4-dioksana. Sikloheksana transparan pada daerah di bawah 210 nm. Senyawa aromatik terutama aromatik poli-inti biasanya larut dan spektranya sangat sesuai dengan struktur stabilnya bila ditentukan dalam sikloheksana. Struktur yang stabil suatu senyawa sering kali tidak tampak bila ditentukan dalam pelarut polar.

Etanol 95% adalah pilihan yang baik bila diperlukan pelarut yang polar. Jika etanol absolut yang mengandung benzena digunakan dalam penyiapan contoh, maka benzena

tersebut dapat dihilangkan dengan cara fraksionasi. Batas terendah transparansi etanol adalah dekat 210 nm.

Pelarut 1,4-dioiksana dapat dimurnikan dengan cara mendistilasi pelarut tersebut dari natrium. Benzena pengotor dalam pelarut tersebut dapat dihilangkan menambahkan metanol dilanjutkan dengan distilasi untuk menghilangkan azeotrop benzena-metanol. Pelarut 1,4-dioiksana transparan di bawah daerah sekitar 220 nm.

Di dalam analisis UV dengan menggunakan spektrometer yang bekerja atas prinsip *double beam*, adanya penyerapan yang disebabkan oleh pelarut akan terhapus pada detektor. Meskipun pelarut tidak mengandung kromofor, dia akan menyerap 100% seefektif dengan contoh pada panjang gelombang tertentu, dan umumnya pada daerah ujung bawah UV. Titik “pemotongan” panjang gelombang serapan berbagai pelarut diberikan dalam Tabel 8.1.

Tabel 8.1 “Titik pemotongan” untuk pelarut dalam spektroskopi UV

Pelarut	Kisaran “Titik pemotongan”
Air	190
<i>n</i> -Heksana	200
Etanol	205
Diklorometana	220
Kloroform	240

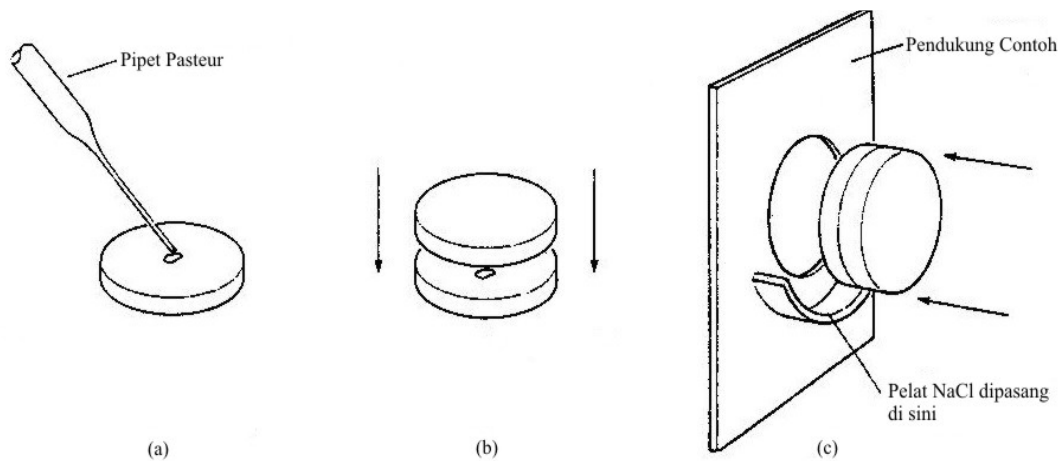
Sumber : Harwood dan Moody, 1989

### 8.3 ANALISIS SPEKTROSKOPI INFRAMERAH

Spektra inframerah dapat direkan dari contoh yang berupa cairan, padatan, atau gas. Untuk merekam spektra, contoh ditempatkan pada sel sesuai dalam ruang spektrometer IR. Umumnya sel contoh terbuat dari natrium klorida. Teknik penanganan contoh-contoh tersebut adalah berbeda-beda.

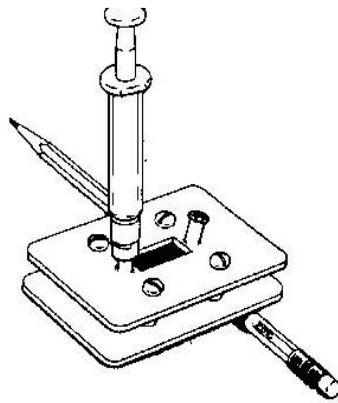
#### Cara penanganan contoh cairan dan larutan

Cairan dapat dianalisis sebagai *mull* (lumatan) atau larutan. Cairan lumatan ditempatkan di antara pelat garam NaCl tanpa pengukuran jarak (Gambar 8.2). Penekanan terhadap cairan lumatan tersebut akan menghasilkan film dengan ketebalan 0,01 mm atau lebih tipis lagi. Untuk pembuatan film semacam itu diperlukan contoh sebanyak 1-10 mg. Film tebal dari contoh cairan biasanya menyerap kuat dan menghasilkan spektrum yang baik.



Gambar 8.2 Perolehan spektra IR pada cairan : (a) 1 atau 2 tetes cairan ditempatkan pada pusat pelat natrium klorida; (b) pelat kedua diletakkan di atas, dan kedua pelat dirapatkan pelan-pelan; (c) kedua pelat dipasang pada pendukung contoh.

Larutan ditempatkan dalam sel yang mempunyai ketebalan 0,1-1,0 mm. Volume 0,1-1,0 mL dari larutan 0,05-10,00 % biasanya sudah cukup untuk dianalisis dengan sel yang lazim tersedia (Gambar 8.3).



Gambar 8.3 Cara pengisian yang benar sebuah sel berpetutup

Sebuah sel penyeimbang yang berisi pelarut murni ditempatkan dalam ruang berkas sinar pembanding. Dengan demikian spektrum yang diperoleh adalah semata-mata berasal dari zat terlarut karena serapan dari pelarut telah dicegah oleh alat untuk mencapai detektor.

Pelarut yang dipilih harus kering dan transparan terhadap sinar yang digunakan. Apabila keseluruhan spektrum menjadi menarik perhatian (spektrum zat terlarut dan pelarut keduanya muncul) maka analisis harus dilakukan dengan beberapa pelarut. Pasangan pelarut yang umum adalah karbon tetraklorida ( $\text{CCl}_4$ ) dan karbon disulfida ( $\text{CS}_2$ ).

Karbon tetraklorida bebas dari absorpsi pada frekuensi di atas  $1333\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan  $\text{CS}_2$  memperlihatkan sedikit absorpsi di bawah  $1333\text{ cm}^{-1}$ . Kombinasi pelarut dan zat terlarut yang bereaksi harus dihindari. Sebagai contoh,  $\text{CS}_2$  tidak dapat digunakan sebagai pelarut untuk amina primer dan sekunder. Alkohol-alkohol amino bereaksi lambat  $\text{CS}_2$  dan  $\text{CCl}_4$ .

### **Cara penanganan contoh padatan**

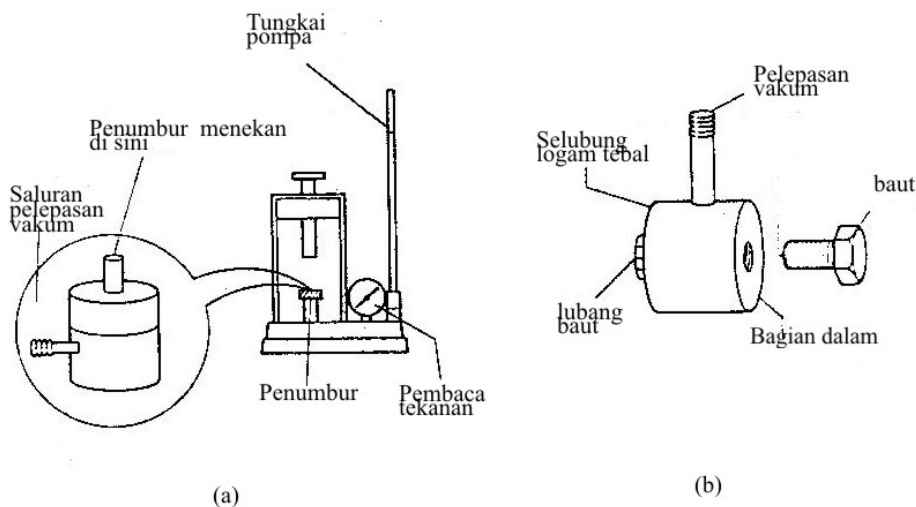
Padatan biasanya dianalisis sebagai *mull* (lumatan dalam cairan yang kental), pelet dengan halida anorganik, atau suatu deposit berbentuk film kaca. Lumatan dibuat dengan cara mengerus 2-5 mg padatan tersebut dengan mortar sampai halus. Penggerusan dilanjutkan lagi setelah padatan ditetesi dengan 1-2 tetes minyak pembuat lumatan (umumnya nujol atau fluorolube). Ukuran partikel tersuspensi harus lebih kecil dari  $2\text{ }\mu\text{m}$  untuk menghindari penghamburan radisasi yang berlebihan. Lumatan tersebut dianalisis sebagai film di antara pelat garam.

Pelet dibuat dengan cara mencampur 0,5 – 1,0 mg contoh dengan kurang lebih 100 mg tepung KBr. Campuran tersebut ditekan dengan peralatan khusus pada tekanan 10.000-15.000 psi sehingga menjadi cakram yang transparan. Kualitas spektrum tergantung pada kekompakan campuran dan kecilnya ukuran partikel yang ada di sekitar  $2\text{ }\mu\text{m}$  atau lebih kecil lagi. Mikrocakram dengan diameter 0,5-1,5 mm dapat digunakan dengan sebuah kondenser berkas sinar. Dengan teknik mikrocakram ini memungkinkan kita untuk menganalisis contoh sekecil  $1\text{ }\mu\text{g}$ . Pita dekat  $3448$  dan  $1639\text{ cm}^{-1}$  yang disebabkan oleh kelembaban seringkali tampak dalam spektra yang diperoleh dengan teknik *pressed-disk*.

Penggunaan cakram atau pelet KBr seringkali dihindari karena menuntut cara pembuatan pelet yang bagus. Teknik KBr seperti itu dapat dipermudah melalui Mini-Press (Gambar 8.4, b) yang mampu menyederhanakan prosedur; yakni contoh-KBr ditempatkan dalam lubang yang dilengkapi dengan satu baut pada sisinya. Baut yang kedua dimasukkan dan dikencangkan dengan kunci. Pelepasan baut-baut tersebut kembali akan meninggalkan pelet dalam lubang.

Teknik film deposit hanya berguna jika bahan dapat dideposit dari larutan atau lelehan dingin sebagai mikrokristal atau film berupa kaca. Film-film kristal umumnya menyebabkan hamburan sinar. Orientasi kristal tertentu dapat menghasilkan spektra yang berbeda dengan spektra hasil analisis partikel yang orientasinya acak sebagaimana yang ada dalam lumatan atau cakram halida. Teknik film deposit sangat berguna untuk

memperoleh spektra resin atau plastik. Hati-hatilah jika akan membebaskan contoh dari pelarut melalui vakum atau pemanasan yang ringan.



Gambar 8.4 (a) Salah satu jenis penekan hidraulik dan “mata” untuk pembuatan cakram KBr; (b) Mini-Press

Umumnya suatu larutan encer dalam pelarut nonpolar memberikan spektrum terbaik (paling kurang menyimpang). Senyawa nonpolar menghasilkan spektra yang sama dalam fase terkondensasi (yakni cairan kental, mull, cakram KBr, atau film tipis) sebagaimana yang dihasilkan dalam pelarut nonpolar. Akan tetapi senyawa polar kerap kali memperlihatkan efek ikatan hidrogen dalam fase terkondensasi. Sayangnya senyawa polar sering tidak larut dalam pelarut nonpolar, dan jika spektrum harus diperoleh dari masing-masing fase terkondensasi dan pelarut polar; maka metode yang terakhir tersebut akan memperlihatkan efek ikatan hidrogen yang mungkin ada antara zat terlarut dengan pelarut.

Berhati-hatilah jika menangani sel garam. Contoh yang digunakan harus bebas air. Tangan tidak boleh bersentuhan dengan permukaan optik. Jaga agar jangan sampai terkontaminasi dengan silikon karena sangat sulit dihilangkan dan mempunyai pola absorpsi yang kuat.

**Cara penanganan contoh gas dan cairan atsiri**

Spektra gas atau cairan atsiri dapat diperoleh dengan cara mengembangkan contoh tersebut dalam sel. Meskipun sel-sel gas yang tersedia mempunyai panjang beberapa sentimeter sampai 40 meter, akan tetapi ruang contoh dalam spektrofotometer inframerah standar tidak akan memuat sel yang panjangnya melebihi 10 cm. Dalam prakteknya, spektrum inframerah fase gas jarang diperlukan karena biasanya senyawa semacam itu akan lebih mudah dianalisis dengan kromatografi cair gas. Cairan atsiri dapat dianalisis

dalam sel tertutup dengan ruang yang sangat tipis. Contoh yang dapat melarutkan pelat natrium klorida dapat dianalisis menggunakan pelat perak klorida.

#### 8.4 ANALISIS SPEKTROSKOPI $^1\text{H-NMR}$

Spektra NMR resolusi-tinggi diperoleh pada contoh dalam bentuk larutan. Penyiapan contoh untuk spektroskopi NMR memerlukan pemilihan pelarut, pengaturan konsentrasi zat terlarut agar dapat terukur, penurunan konsentrasi sedemikian rupa sehingga keberadaan pengotor dalam contoh tidak mengganggu homogenitas medan dalam pengukuran contoh. Keberadaan partikel padat dalam larutan sedapat mungkin dipindahkan karena dapat menimbulkan gangguan medan magnet statis dan menyebabkan menurunnya resolusi spektrometer.

Tabel 8.2 Sifat-sifat beberapa pelarut NMR berdeuterium

Pelarut	Harga relatif	t.l. ( $^{\circ}\text{C}$ )	t.d. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\delta^1\text{H}$
Aseton- $d^6$	10	-93	55	2,05
Asetonitril- $d^3$	15	-48	81	1,95
Benzena- $d^6$	10	7	79	7,16
Kloroform	1	-64	61	7,27
Diklorometana- $d^2$	20	-97	40	5,32
Dimetilsulfoksida- $d^6$	10	18	190	2,50
Metanol- $d^4$	20	-98	65	3,31
Piridina- $d^5$	20	-42	114	8,71; 7,55; 7,19
Tetrahidrofuran- $d^8$	150	-106	65	3,58; 1,73
Toluena- $d^8$	20	-93	110	7,1-6,9; 2,09

\*Harga relatif adalah prakiraan harga per satuan berat, relatif terhadap kloroform- $d$

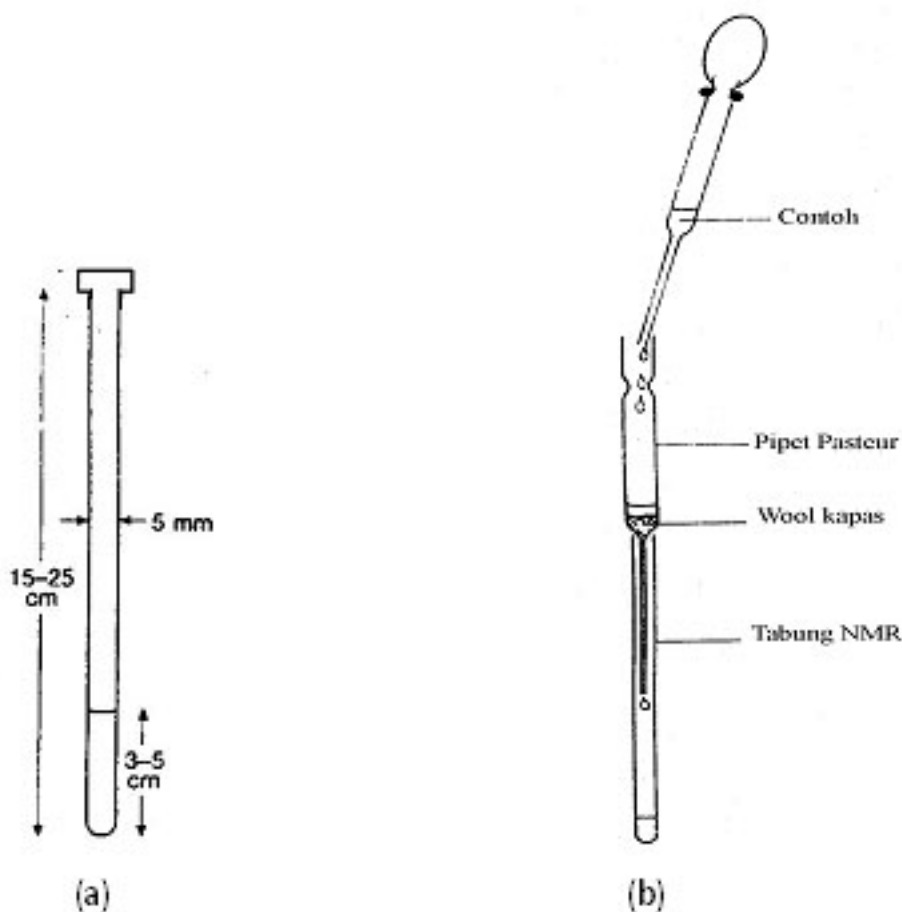
Sumber : Harwood dan Moody, 1989

Banyak pelarut yang cocok digunakan dalam spektroskopi NMR, tetapi pelarut tersebut harus diganti hidrogennya dengan deuterium. Semua pelarut organik telah tersedia dalam bentuk terdeuteium meskipun beberapa di antaranya relatif mahal (Tabel 8.2). Untuk analisis  $^1\text{H-NMR}$  rutin, kloroform- $d$  ( $\text{CDCl}_3$ ) adalah pelarut yang paling serba guna dan ekonomis. Puncak kecil dan tajam dari proton pengotor  $\text{CDCl}_3$  yang biasa muncul pada  $\delta$  7,27 jarang menimbulkan gangguan yang serius. Untuk contoh yang sangat encer, harus menggunakan  $\text{CDCl}_3$  dengan kemurnian 100%.

Contoh untuk  $^1\text{H-NMR}$  biasanya disiapkan dalam tabung gelas berdiameter luar 5 mm dan panjang 15-25 cm yang khusus dibuat untuk spektroskopi NMR (Gambar 8.5, a). Volume pelarut yang ditempatkan dalam tabung adalah bervariasi, tergantung pada model spektrometer yang digunakan; akan tetapi biasanya antara 0,4-0,7 mL. Jangan salah dalam pengisian tabung! Hanya sebagian kecil dari total panjang tabung (sekitar 3-5 cm) yang

berisi larutan. Pada peralatan 60 MHz diperlukan paling sedikit 25 mg zat untuk mendapat spektra yang baik. Pada peralatan yang lebih moderen (peralatan medan-tinggi), jumlah zat yang diperlukan turun menjadi lebih kecil daripada 1 mg. Pada kondisi yang sesuai, dimungkinkan pula untuk memperoleh spektrum dari senyawa yang jumlahnya kurang dari 1  $\mu\text{g}$  dengan menggunakan tabung mikro dan peralatan berfrekuensi 500 MHz.

Untuk menghindari masalah penggumpalam partikel dalam contoh, maka penyiapan contoh dilakukan dalam sebuah botol kecil, kemudian disaring langsung ke dalam tabung NMR. Hal ini dapat dilakukan dengan pipet pasteur yang telah diisi dengan wool kapas (Gambar 8.5, b). Wool kapas dapat diganti dengan wool gelas, meskipun penyaringan menjadi tidak seefektif dengan bila menggunakan wool kapas.



Gambar 8.5 (a) Tabung contoh NMR, (b) Susunan alat penyaringan contoh NMR

Contoh untuk  $^{13}\text{C}$ -NMR secara tradisional disiapkan dalam tabung berdiameter luar 10 atau 15 mm dan memerlukan pelarut 1-3 mL. Cara ini memerlukan jumlah zat yang banyak (sekitar 150-200 mg) untuk memperoleh spektra yang baik. Akan tetapi dengan

perkembangan teknologi telah ditemukan peralatan spektrometer yang dapat digunakan untuk analisis  $^1\text{H-NMR}$  dan  $^{13}\text{C-NMR}$  terhadap contoh yang sama.

## 8.5 ANALISIS SPEKTROMETER MASSA

### Cara menghindari kontaminan

Di dalam menyiapkan contoh, kebanyakan kimiawan organik hanya memperhatikan tentang penempatan contoh secara sederhana di dalam sebuah tabung berlabel dan mengajukannya untuk dianalisis. Akan tetapi spektrometer yang mempunyai kepekaan tinggi perlu contoh yang terhindar dari kontaminan. Banyak contoh murni yang telah menghasilkan spektra massa yang tak dapat diterima atau salah arah karena suatu hal yang tak terpikirkan di dalam penyiapan contoh yang akan dianalisis. Sumber masalah kebanyakan berasal dari penggunaan penutup tabung/botol model sumbatan yang berbahan plastik. Bahan plastik yang terlepas masuk ke dalam contoh akan memberikan puncak palsu di dalam spektra massa. *Perhatian! Jangan menggunakan penutup tabung model sumbatan menutup contoh yang akan dianalisis dengan spektrometer massa.* Jenis plastisizer yang digunakan plastik mempunyai berat molekul dalam kisaran 200-300. Tabung/botol yang paling baik gunakan untuk penyimpanan contoh yang akan dianalisis dengan spektrometer massa adalah yang bersekrup dan berlapis aluminium pada penutupnya. Meskipun demikian, penyumbat plastik bukanlah satu-satunya sumber kontaminan plastisizer. Karet pipet atau bahkan lapisan belakang pelat KLT juga dapat menjadi sumber kontaminan plastisizer. Jenis kontaminan lain yang sering ditemukan dalam spektra massa adalah lemak silikon dan polimer hidrokarbon.

Sumber bahan-bahan kontaminan tersebut pengolesan yang berlebih pada kran kolom kromatografi atau corong pisah. Oleh karena itu, hati-hatilah ketika mengoles asa gelas dengan film parafin. Hidrokarbon sering muncul sebagai deretan puncak terpisah dengan satuan massa 14 yang intensitasnya menurun dengan meningkatnya berat molekul. Bahan kontaminan ini cenderung tidak menghasilkan ion molekular tertentu sehingga keberadaannya lebih menyebabkan kenampakan puncak menjadi tidak memuaskan daripada menyebabkan kesalahan arah dalam interpretasi. Meskipun demikian, contoh yang menghasilkan puncak ion molekular yang lemah dapat ditimpa oleh puncak kontaminan. Lemak silikon adalah suatu kasus yang berbeda yang menghasilkan puncak yang sangat berbeda dalam spektra massa.

### **Kepatutan Contoh**

Meskipun teknik analisis spektroskopi massa hanya memerlukan contoh dalam jumlah yang kecil, akan tetapi jumlah contoh yang kurang daripada cukup akan membuat operator menjadi kesulitan. Di samping itu, jumlah contoh yang besar akan menurunkan pengaruh kontaminan pada kenampakan spektra. Meskipun demikian, tidak ada perlunya untuk menyediakan bahan dalam jumlah gram, biasanya akan cukup dengan hanya beberapa mg untuk kristal atau lebih sedikit lagi untuk minyak kental. Bila memungkinkan, sebaiknya contoh cair disediakan dalam wadah yang dasarnya lancip di mana contoh terakumulasi sehingga mudah dipindahkan. Jangan lupa memberi label yang jelas pada tabung anda dengan nama anda, alamat di mana anda bisa dihubungi, struktur yang mungkin contoh anda, dan sifat bahaya yang dimilikinya. Normalnya data-data tersebut ditulis dalam sebuah lembaran khusus dan dalam buku pesanan. Rasa saling percaya dan menghormati antara anda dengan operator seharusnya selalu dijunjung tinggi; sekali kepercayaan itu hilang maka sulit untuk dipulihkan kembali. ***Jangan memberikan bahan berbahaya atau beracun untuk dianalisis sebelum membicarakannya terlebih dulu dengan operator.***

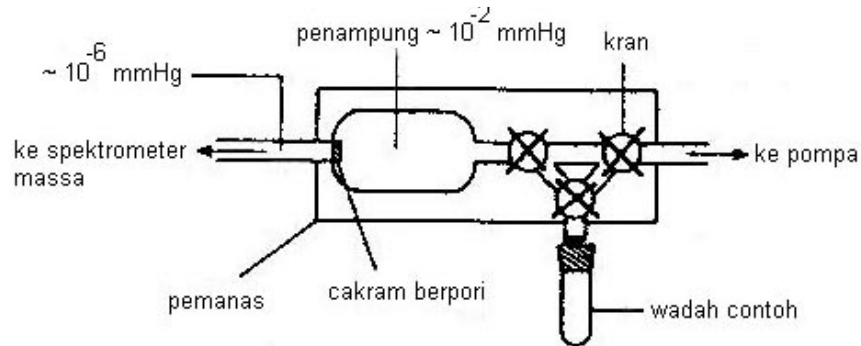
### **Derivatisasi contoh**

Prosedur umum derivatisasi contoh untuk analisis GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy) melibatkan konversi gugus polar seperti alkohol, amina, dan asam karboksilat menjadi turunan sililat, asetilat atau metilat, dan beberapa prosedur lainnya. Derivatisasi diperlukan dalam pengukuran spektrometer massa bukan hanya untuk membuat bahan tersebut menjadi lebih atsiri tetapi juga untuk membuat puncak ion molekulnya lebih melimpah atau pola fragmentasinya menjadi lebih jelas.

### **Pemasukan contoh**

Pemilihan metode memasukkan contoh ke dalam spektrometer massa biasanya ditentukan oleh sifat fisik bahan yang dianalisis. Sistem keseluruhan dirancang agar apapun wujud bahannya dapat masuk secara terkontrol dan terukur tanpa merusak sistem pemukiman dalam alat. Contoh beratsiri sedang dapat dimasukkan melalui pintu masuk yang dipanaskan (*heated inlet*) dalam mana bahan terdifusi ke dalam penampung yang bertekanan  $10^{-2}$  mmHg dan temperatur sampai  $350^{\circ}\text{C}$ . Penampung tersebut dihubungkan

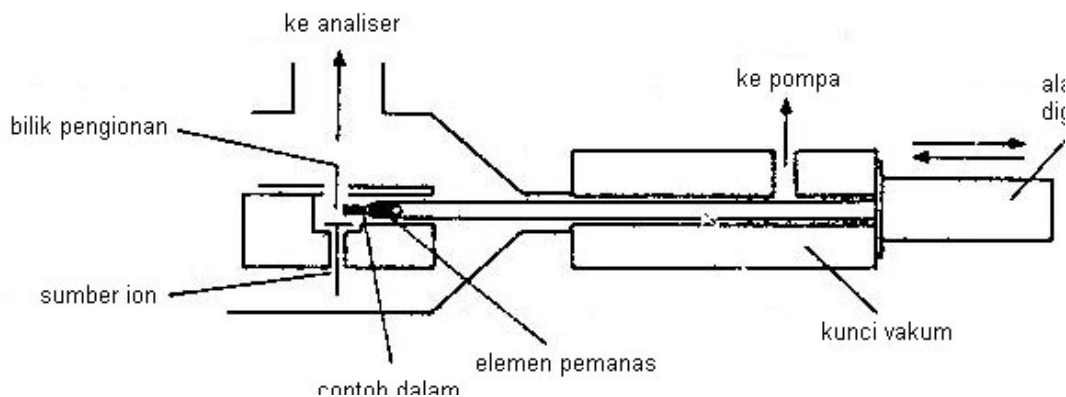
ke bagian alat yang bertekanan sangat rendah dengan cakram berpori sehingga contoh dapat mengalir ke dalam bilik pengionan (Gambar 8.6).



Gambar 8.6 Sistem pemasukan contoh dengan sebuah pintu masuk yang panas

Kekurangan susunan alat ini adalah senyawa yang tidak stabil terhadap panas akan terurai pada dinding penampung sebelum masuk ke dalam bilik pengionan.

Suatu sekat pintu masuk dapat digunakan untuk contoh yang berupa cairan, tetapi bahan yang kestabilan termalnya rendah biasanya dimasukkan ke dalam spektrometer dengan menggunakan sebuah alat penyisip langsung (*direct insertion probe*). Contoh dimuatkan pada ujung kramik peralatan yang terpasang pada sebuah gelas kapiler, dan alat tersebut dimasukkan melewati kunci pemakum ke dalam bilik pengionan di mana contoh ditembak dengan berkas elektron (Gambar 8.7). Ujung alat tersebut dapat pula dipanaskan dengan elemen platina sampai temperatur di mana contoh dapat dianalisis.



Gambar 8.7 Alat penyisipm langsung untuk bahan yang tidak stabil terhadap panas

## Soal Latihan

1. Apakah yang dimaksud dengan analisis spektroskopi?
2. Sebutkan jenis metode spektroskopi yang digunakan di dalam analisis senyawa organik. Jelaskan perbedaan metode-metode tersebut.
3. Ada tiga faktor yang harus diperhatikan di dalam menyiapkan contoh untuk analisis UV, yaitu jenis sel, konsentrasi larutan, dan pelarut yang digunakan. Jelaskan ketiga faktor tersebut.
4. Spektra inframerah dapat direkam dari contoh yang berupa cairan, padatan, atau gas. Jelaskan hal tersebut di dalam melakukan analisis terhadap ketiga jenis contoh dalam spectra inframerah.
5. Untuk analisis  $^1\text{H-NMR}$  rutin digunakan pelarut kloroform-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ), jelaskan alasan digunakan pelarut tersebut.
6. Bagaimanakah cara menghindari kontaminan di dalam analisis spektroskopi massa?

## DAFTAR PUSTAKA

- Dean, J. A. , 1969, *Chemical Separation Methode*, D. Van Nostrand Company, New York.
- Doyle, M. P. , 1980, *Experimental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Furniss, B. S., V. Rogers, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, and A. R. Tatchell, 1986, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Edition, ELBS/Longman Group Ltd., London.
- Harwood, M. H. and C. J. Moody, 1989, *Experimental Organic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford London.
- Ikan, R., 1969, *Natural Products- a Laboratory Guide*, Israel Iniversitas Press, Jerusalem.
- Mohrig, j. R., Hammond, C. N., and Schatz, P. F., 2006, *Techniques in Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, W. H. Freeman and Company, New York.
- Pavia, D. L., *et al*, 1995, *Organic Laboratory Techniques*, 2<sup>nd</sup> Edition, Saunders College Publishing, Tokyo.
- Rosenblatt, D.H. and G.T. Davis, 1973, *Laboratory Course in Organik Chemistry*, Allyn and Bacon, Inc. , Boston.
- Roughley, P. J., dan D. A. Whiting, *Experiments in Biosynthesis of Curcumin*, J. Chem. Soc. Perkin I, 2379-2388, 1973.
- Shriner, R. L., Fuson, R. C., Curtin, D. Y., and Morrill, T. C., 1980, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 6<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Srinivasan, K. R., *A Chromatographic Study of the Curcuminoid in Curcuma longa L.*, J. Phar. Pharmacol, 5, 448-457, 1953.
- Tonnesen, H. H. dan J. Karlsen, *High-Performance Liquid Chromatography of Curcumin and Related Compounds*, J. Chromatography, 259, 367, 1983.