

DAFTAR PUSTAKA

- Dearnaley, G., Freeman, J.H., Nelson, R.S., dan Stephen, J. (1973). *Ion Implantation*. North-Holland Publishing Company Inc., New York.
- Fert, A. dan Lottis, D.K. (1992). *Magneto Transport Phenomena*. dari Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials, ed. S.E. Everts, Pergamon Press.
- Gregg, J. dan Thompson, S. (1994). *New Era in Magnetic, Electronic World and Wireless World*, Reed Business Publishing Ltd, Surrey, U.K.
- Herman, H. (1981). *Modification of The Surface Mechanical Properties of Ferrous by Ion Implantation*, Proceeding of The 3rd International Conference on Modification of Surface Properties of Metal by Ion Implantation, Pergamon Press.
- Howson, M.A. (1994). *Magnetic Thin Films and Multilayer*. Contemporary Physics, vol 35 no. 5, hal 347-359.
- Mayer, J. W., Eriksson, L. dan Davies, J. A. (1970). *Ion Implantation in Semiconductors*. Academic Press, New York and London.
- Redondo, L.M, da Silva, M.F., dan Marques, J.G. (1997). *High Flux $^{56}\text{Fe}^+$ and $^{57}\text{Fe}^+$ Implantation for GMR Applications*. Institute Technology Nuclear, Portugal.
- Ryssel, H dan Ruge, I. (1986). *Ion Implantation*. John Willey & Sons, New York .
- Sioshansi, P. (1989). *Surface Modification of Industrial Components by Ion Implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B37/38.
- Van Valck. (1992). *Ilmu Bahan dan Teknologi Bahan* (Trans: Sriati Djaprie). Penerbit Erlangga, Jakarta.

PENENTUAN TITIK ISOSBESTIK DAN TETAPAN DISOSIASI SENYAWA p-NITROFENOL SECARA SPEKTROFOTOMETRI

Oleh:
Heru Pratomo Al.
Staf Pengajar FMIPA UNY

Abstract

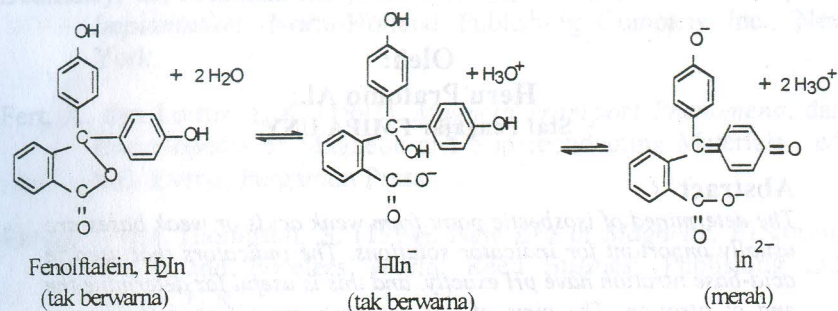
The determined of isosbestic point from weak acids or weak bases are usually important for indicator solutions. The indicators that used in acid-base titration have pH exactly, and this is useful for determine the end of titration. The aims of this research are (1) to determine of wavelength on isosbestic point of p-nitro phenol, and (2) to determine of dissociation constant of p-nitro phenol. The determined of isosbestic has done with spectrophotometric method, to the p-nitro phenol solutions in several pH, at region of wavelength between 280 nm – 450 nm. In this research, indicate that the isosbestic point of p-nitro phenol at the wavelength of 348 nm, and pH about 6.7. From this research also can be determined that the dissociation constant (K_a) of p-nitro phenol is 6.48×10^{-8} , not too different compared with K_a literature, is 7.08×10^{-8} .

Keywords: isosbestic point, dissociation constant, p-nitro phenol

PENDAHULUAN

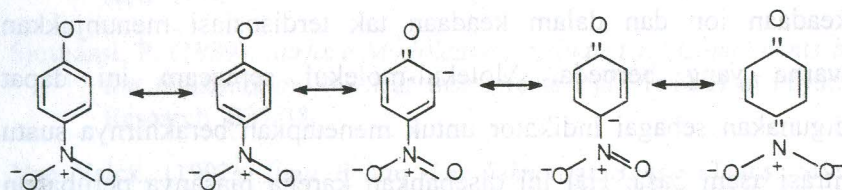
Banyak asam lemah atau basa lemah organik yang dalam keadaan ion dan dalam keadaan tak terdisosiasi menunjukkan warna yang berbeda. Molekul-molekul semacam ini dapat digunakan sebagai indikator untuk menetapkan berakhirnya suatu titrasi asam basa. Hal ini disebabkan karena biasanya perubahan warna terjadi akibat perubahan pH. Indikator fenolftalein dapat

dipakai sebagai contoh yang mengalami hal demikian, dan ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Kesetimbangan pada fenolftalein (Bassett, 1976: 238)

Para-nitrofenol adalah suatu asam lemah yang mengalami resonansi seperti Gambar 2. Dalam keadaan molekul p-nitrofenol tidak berwarna, namun anionnya (p-nitrofenolat), yang mempunyai sistem ikatan terkonjugasi, menunjukkan warna kuning. Molekul atau ion yang mempunyai ikatan konjugasi semacam ini, menyerap cahaya pada panjang yang lebih besar daripada molekul pertamanya yang tidak memiliki ikatan terkonjugasi.



Gambar 2. Struktur resonansi p-nitrofenolat (Allinger, 1976: 240)

Spektrofotometer ialah alat untuk mengukur transmitansi (%T) atau absorbansi (A) suatu cuplikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Suatu metoda analisis menggunakan spektrofotometer dikenal sebagai spektrofotometri. Spektrofotometri dengan menggunakan sinar tampak dan sinar ultra lembayung dapat digunakan baik untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif. Dalam keperluan analisis kuantitatif, metoda spektrofotometri antara lain dapat dipergunakan untuk:

1. penentuan konsentrasi analit dalam suatu cuplikan,
2. penentuan tetapan kestabilan ion kompleks,
3. penentuan titik isosbestik dan tetapan disosiasi suatu asam/ basa lemah.

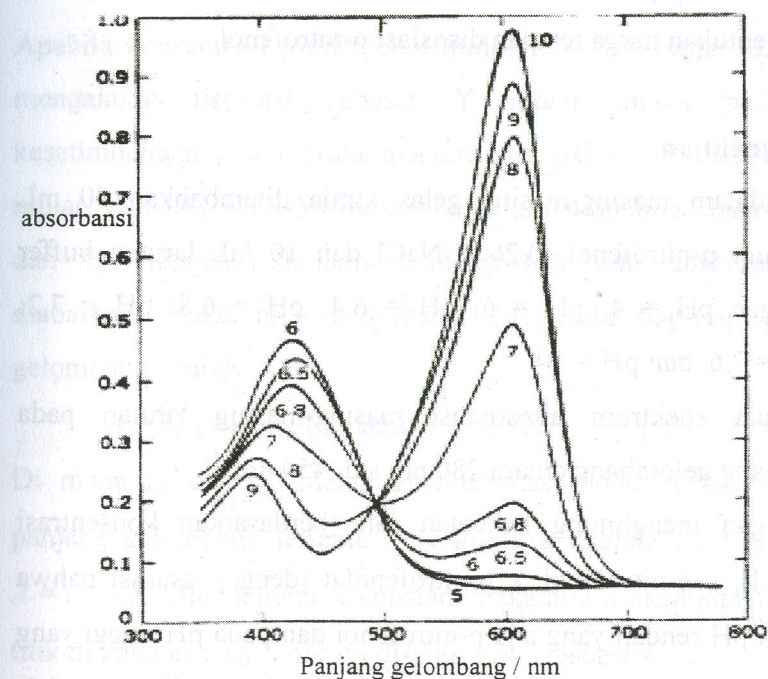
Penentuan titik isosbestik suatu asam lemah atau basa lemah kebanyakan diperuntukkan bagi larutan suatu indikator. Indikator yang dipergunakan untuk titrasi asam basa memiliki daerah trayek pH tertentu, yang sangat berguna untuk menentukan titik akhir suatu titrasi. Pemilihan indikator asam basa yang tepat sangat penting, karena akan meminimalkan kesalahan titrasi. Trayek perubahan pH suatu indikator asam basa berada di sekitar titik isosbestiknya. Senyawa asam lemah p-nitrofenol banyak dipergunakan sebagai indikator asam basa, oleh karena perlu ditentukan titik isosbestiknya dan tetapan disosiasinya. Dalam penelitian ini, penentuan titik isosbestik senyawa p-nitrofenol

dilakukan secara spektrofotometri dengan menggunakan alat spektrofotometer ultra lembayung – tampak (spektrofotometer uv-vis).

Oleh karena kebanyakan indikator dapat mengalami perubahan warna sesuai dengan pH-nya, maka penentuan titik isosbestik ini menjadi sangat penting dilakukan, terutama bertujuan untuk mengetahui daerah trayek indikator. Spektrofotometer sinar tampak menjadi sangat penting peranannya untuk keperluan ini.

Pengukuran absorbansi pada sederetan asam lemah, HB yang dapat terdisosiasi menurut: $HB(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + B^-(aq)$, derajat disosiasi HB akan bervariasi sesuai dengan konsentrasinya. Pada keadaan semacam ini, dijumpai penyimpangan hukum Lambert-Beer yang sangat bergantung pada nilai absorbtivitas molar (ϵ) dari keadaan spesi itu (HB dan B⁻), serta pada panjang gelombang yang digunakan. Apabila $\epsilon_B > \epsilon_{HB}$ akan dijumpai penyimpangan negatif, dan sebaliknya bila $\epsilon_B < \epsilon_{HB}$ akan dijumpai penyimpangan positif. Sistem ini akan memenuhi hukum Lambert-Beer pada panjang gelombang dimana $\epsilon_B = \epsilon_{HB}$. Suatu panjang gelombang dimana dua spesi atau lebih berada dalam kesetimbangan satu sama lain dan mempunyai nilai ϵ yang sama, disebut titik isosbestik (Day dan Underwood, 1989: 395).

Titik isosbestik dapat ditunjukkan dengan adanya tumpangtuh (*overlap*) spektra absorpsi dari dua spesi atau lebih dalam larutan yang berada dalam keadaan kesetimbangan. Pada titik isosbestik ini, sistem memiliki sifat yang khas atau karakteristik, yaitu sistem akan mengandung dua kromofor yang dapat dipertukarkan (*interconvertible*), sehingga jumlah mol totalnya tetap (Ewing, 1975: 67).



Gambar 3. Kurva absorbansi vs panjang gelombang fenol merah pada variasi pH (Ewing, 1975: 68).

Agar lebih terarah dalam pembahasannya, maka permasalahan dalam penelitian ini dirumuskan sebagai berikut:

1. Berapa panjang gelombang titik isosbestik p-nitrofenol?
2. Berapakah besarnya tetapan disosiasi p-nitrofenol?

Sesuai dengan permasalahan yang dikemukakan, maka tujuan penelitian ini, adalah:

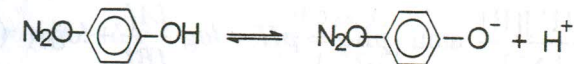
1. Menentukan panjang gelombang pada titik isosbestik p-nitrofenol.
2. Menentukan harga tetapan disosiasi p-nitrofenol.

Cara Penelitian

1. Ke dalam masing-masing gelas kimia ditambahkan 40 mL larutan p-nitrofenol, 0,26 g NaCl dan 10 mL larutan buffer dengan pH = 4; pH = 6; pH = 6,4; pH = 6,8; pH = 7,2; pH = 7,6, dan pH = 10.
2. Dibuat spektrum absorbansi masing-masing larutan pada panjang gelombang antara 280 nm s.d. 450 nm.
3. Dengan menghitung kekuatan ion (berdasarkan konsentrasi NaCl), ϵ p-nitrofenol, ϵ p-nitrofenolat (dengan asumsi bahwa pada pH rendah yang ada p-nitrofenol dan pada pH tinggi yang ada p-nitrofenolat), dan ϵ campuran (pada harga pH yang lain), selanjutnya ditentukan besarnya K_a .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kesetimbangan pada sistem p-nitrofenol dengan anion p-nitrofenolat, dapat ditunjukkan sebagai berikut (Fieser, 1952: 501).



p-nitrofenol

p-nitrofenolat

Apabila konsentrasi p-nitrofenol mula-mula = X molar, dan yang mengalami disosiasi sebesar Y molar, maka pada saat kesetimbangan dalam larutannya terdapat: [B] = Y molar, [H⁺] = Y molar, dan [A] = (X-Y) molar. Selanjutnya apabila absorbansi A dan B mengikuti hukum Lambert-Beer dan absorbansi H⁺ diabaikan, maka nilai absorbansi (A) pada tiap-tiap panjang gelombang adalah:

$$A = \epsilon_A [A] + \epsilon_B [B] \text{ atau } A = \epsilon_A (X-Y) + \epsilon_B Y \quad (1)$$

Di mana ϵ_A dan ϵ_B adalah absorbtivitas molar A dan B pada panjang gelombang tertentu. Selanjutnya apabila $\epsilon_A = \epsilon_B$, maka $A = \epsilon_A - X$. Oleh karena X konstan, maka nilai A akan konstan pada titik dimana $\epsilon_A = \epsilon_B$. Titik ini disebut titik isosbestik.

Untuk menentukan besarnya konstanta disosiasi sistem di atas, maka:

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[A^-]} \text{ atau } pK_a = pH + \log \frac{[A]}{[B]} \quad (2)$$

Selanjutnya harus diperhitungkan kekuatan ion yang ada dalam larutan, sehingga persamaan menjadi

$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[A^-]} \text{ atau } pK_a = pH + \log \frac{[A]}{[B]} + \log \gamma_i \quad (3)$$

$$\text{dimana } \log \gamma_i = \frac{-Z^+Z^-A\sqrt{I}}{B\sqrt{I}} \quad (\text{Atkin, 1994: 272})$$

Dalam sistem ini, ion-ion yang ada merupakan ion-ion bermuatan tunggal ($Z^+ = Z^- = 1$), dan tetapan Debye Huckel $A = 0,51$ dan $B = 1,25$ maka persamaan (3) dapat diubah menjadi persamaan (4).

$$pK_a = pH + \log \frac{[A]}{[B]} - \frac{0,51\sqrt{I}}{1+1,25\sqrt{I}} \quad (4)$$

Dalam hal ini, I adalah kekuatan ion larutan, $I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2$ (C_i = konsentrasi ion, dan Z_i = muatan ion).

Untuk menetapkan $[A]$ dan $[B]$ setiap spesi secara langsung tidaklah mudah. Namun dari persamaan:

$$A = \varepsilon [X]_1 = \varepsilon_A [A]_1 + \varepsilon_B [B]_1 \quad (5)$$

$$\text{di mana dari } [X]_1 = \{[A] + [B]\}_1 \quad (6)$$

$$\text{maka } \varepsilon \{[A] + [B]\}_1 = \varepsilon_A [A]_1 + \varepsilon_B [B]_1$$

$$\varepsilon [A]_1 + \varepsilon [B]_1 = \varepsilon_A [A]_1 + \varepsilon_B [B]_1$$

$$[B]_1(\varepsilon - \varepsilon_B) = [A]_1(\varepsilon_A - \varepsilon)$$

$$\frac{[A]_1}{[B]_1} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_B}{\varepsilon_A - \varepsilon} \text{ atau secara umum } \frac{[A]}{[B]} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_B}{\varepsilon_A - \varepsilon} \quad (7)$$

Bila persamaan (7) disubstitusikan pada persamaan (4) akan diperoleh

$$pK_a = pH + \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_B}{\varepsilon_A - \varepsilon} - \frac{0,51\sqrt{I}}{1+1,25\sqrt{I}} \quad (8)$$

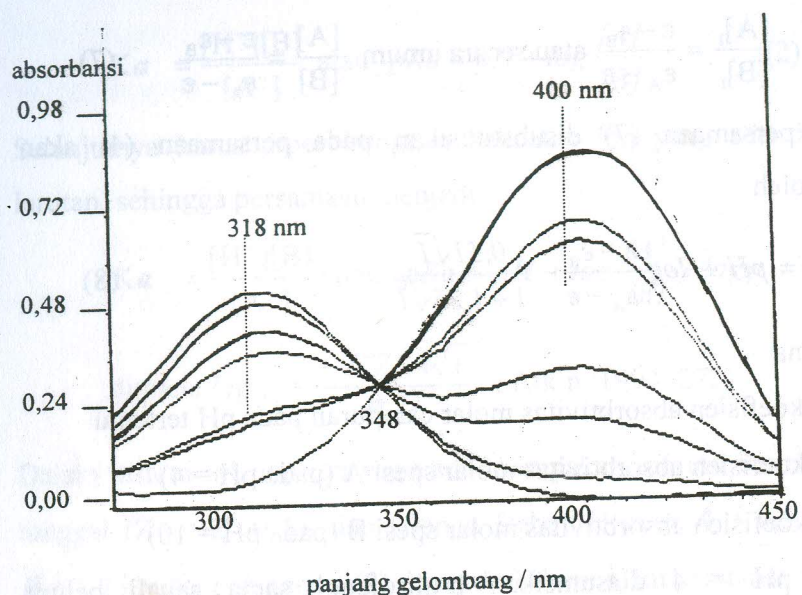
di mana

ε = koefisien absorbtivitas molar campuran pada pH tertentu

ε_A = koefisien absorbtivitas molar spesi A (pada pH = 4)

ε_B = koefisien absorbtivitas molar spesi B (pada pH = 10)

Pada pH = 4 diasumsikan p-nitrofenol sama sekali belum terdisosiasi, dan pada pH = 10 diasumsikan p-nitrofenol telah terdisosiasi sempurna membentuk anion p-nitrofenolat. Sementara itu, pada harga pH lainnya sistem berada dalam keadaan kesetimbangan antara p-nitrofenol dengan p-nitrofenolat. Kurva absorbansi vs panjang gelombang untuk larutan dengan variasi pH dapat dilihat pada Gambar 4. Dengan melihat Gambar 4, dapat ditentukan bahwa titik isosbestik tercapai pada panjang gelombang 348 nm dan absorbansi (A) pada titik isosbestik adalah 0,2791. Pada Gambar 4 pula dapat ditentukan bahwa absorbansi maksimum diperoleh pada panjang gelombang 318 nm dan 400 nm.



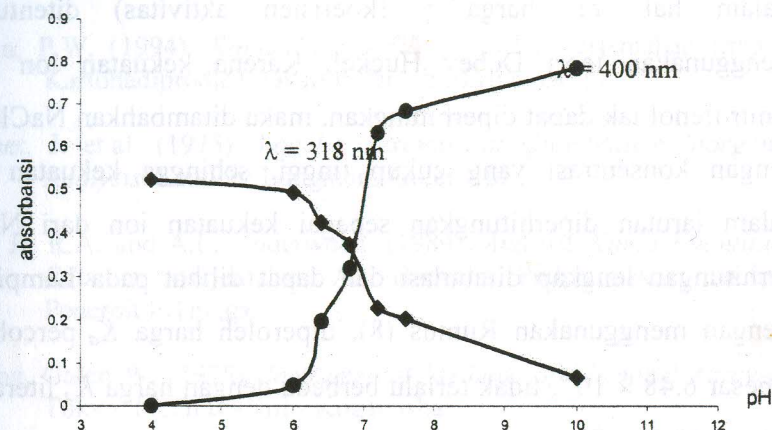
Gambar 4. Kurva absorbansi vs panjang gelombang p-nitrofenol pada variasi pH

Tabel 1. Absorbansi pada λ maksimum pada berbagai pH

No.	pH	Absorbansi pada $\lambda = 318$ nm	Absorbansi pada $\lambda = 400$ nm
1	4,0	0,5224	0,0015
2	6,0	0,4927	0,0473
3	6,4	0,4232	0,1951
4	6,8	0,3715	0,3176
5	7,2	0,2253	0,6321
6	7,6	0,2036	0,6817
7	10,0	0,0660	0,7813

Dari Tabel 1, apabila dialurkan grafik akan tampak sebagai Gambar 5, di mana nampak bahwa terjadi perpotongan kurva pada

$\lambda = 0,348$ nm, yaitu pada titik isosbestik. Pada titik isosbestik ini, harga pH-nya sekitar 6,7.



Gambar 5. Kurva absorbansi vs pH larutan p-nitrofenol pada $\lambda = 318$ nm dan $\lambda = 400$ nm

Pada Gambar 5, tampak juga bahwa perubahan absorbansi yang sangat tajam terjadi antara pH 6,0 – 7,2. Daerah ini dikenal sebagai daerah trayek pH dari p-nitrofenol, artinya pada pH < 6,0 warna larutannya berbeda dengan pada pH > 7,2. Oleh karena sifatnya ini, maka p-nitrofenol dapat dipakai sebagai indikator untuk titrasi asam – basa yang titik ekivalennya berkisar antara 6,0 – 7,2.

Dalam menentukan besarnya pK_a perlu diperhitungkan adanya kekuatan ion, mengingat sistem larutannya bukan

merupakan larutan ideal. Dalam larutan ideal $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$, sedangkan dalam larutan ideal $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, di mana $a = \gamma C$. Dalam hal ini, harga γ (koefisien aktivitas) ditentukan menggunakan teori Debye Huckel. Karena kekuatan ion dari p-nitrofenol tak dapat diperhitungkan, maka ditambahkan NaCl(aq) dengan konsentrasi yang cukup tinggi, sehingga kekuatan ion dalam larutan diperhitungkan sebagai kekuatan ion dari NaCl. Perhitungan lengkap ditabulasi dan dapat dilihat pada Lampiran. Dengan menggunakan Rumus (8), diperoleh harga K_a percobaan sebesar $6,48 \times 10^{-8}$, tidak terlalu berbeda dengan harga K_a literatur, yaitu $7,08 \times 10^{-8}$.

SIMPULAN

Dari percobaan yang dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Senyawa p-nitrofenol memiliki titik isosbestik pada panjang gelombang (λ) 348 nm, sementara itu p-nitrofenol memberikan absorbansi maksimum pada 318 nm, dan p-nitrofenolat absorbansi maksimumnya pada 400 nm.
2. Menurut percobaan, harga tetapan disosiasi p-nitrofenol (K_a) = $6,48 \times 10^{-8}$, sedangkan harga K_a literatur, yaitu $7,08 \times 10^{-8}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Allinger, N.C. et.al. (1976). *Organic Chemistry 2nd ed.* Amsterdam: Worth Publisher
- Atkin, P.W. (1994). *Kimia Fisika Ed. 4, jilid I* (terjemahan Irma I. Kartohadiprojo). Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Basset, J. et.al. (1975). *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.* London: Longmans Green Ltd.
- Day Jr. R.A. and A.L. Underwood. (1989). *Analisis Kimia Kuantitatif Edisi 5.* (terjemahan Al. Hadyana Pudjaatmaka). Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Ewing, Galen W. (1975). *Instrumental Methods of Chemical Analysis.* Tokyo: McGraw-Hill - Kogakusha.
- Fieser, L.F. and M. Fieser. (1952). *Organic Chemistry.* Tokyo: Maruzen Co.