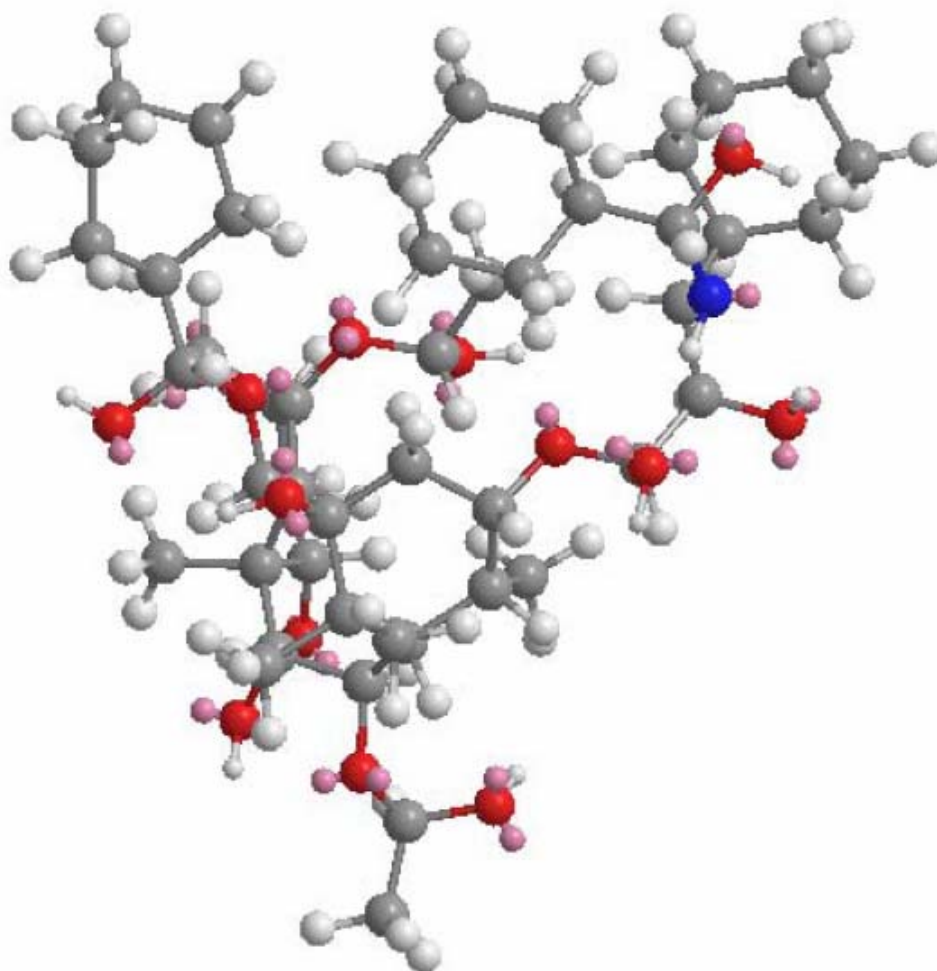


**PENUNTUN PRAKTIKUM
KIMIA ORGANIK (KI2051)
F A R M A S I**



**LABORATORIUM KIMIA ORGANIK
PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI BANDUNG
2 0 1 0**

DAFTAR ISI

		Halaman
PERATURAN UMUM: TUGAS DAN KEWAJIBAN PRAKTIKAN		ii
Minggu I	Percobaan-01: PEMISAHAN DAN PEMURNIAN ZAT CAIR: Distilasi & Titik didih	1
	Percobaan-02: PEMISAHAN & PEMURNIAN ZAT PADAT: Rekristalisasi dan Titik Leleh	9
Minggu II	Percobaan-03: EKSTRAKSI: Isolasi Kafein dari Teh dan Uji Alkaloid	16
Minggu III	Percobaan-04: KROMATOGRAFI KOLOM DAN KROMATOGRAFI LAPIS TIPIS: Isolasi Kurkumin dari Kunyit (<i>Curcuma longa</i> L.)	21
Minggu IV	Percobaan-05: ALKOHOL DAN FENOL: Sifat dan Reaksi Kimia	30
	Percobaan-06: ALDEHID DAN KETON: Sifat dan Reaksi Kimia	34
Minggu V	Percobaan-07: ESTERIFIKASI FENOL: Sintesis Aspirin	37
Minggu VI	Percobaan-08: ISOLASI ETIL <i>p</i> -METOKSISINAMAT DARI KENCUR (<i>Kaempferia galanga</i> L.) DAN SINTESIS ASAM <i>p</i> -METOKSI SINAMAT	40

PERATURAN UMUM TUGAS DAN KEWAJIBAN PRAKTIKAN

Selamat datang di laboratorium Kimia Organik !

Sebelum Anda memulai bekerja di Laboratorium Organik, sudah menjadi keharusan untuk mengenal dan memahami lebih dahulu segala sesuatunya yang berhubungan dengan tempat ini, terutama yang erat kaitannya dengan praktikum atau percobaan. Sudah pasti setiap laboratorium ada keistimewaannya atau pengaturannya.

Baiklah, pertama-tama kami mengingatkan sekali bahwa lingkungan laboratorium kimia organik sangat berbeda dengan laboratorium kimia lainnya. Di sini hampir keseluruhan zat bersifat racun dan mudah terbakar. Banyak reaksi yang prosesnya sangat cepat (eksplosif), tetapi kebanyakan reaksinya sangat lambat, sehingga memerlukan kondisi tertentu, misalnya pemanasan atau pengadukan. Beberapa hal yang perlu Anda ingat dan pahami antara lain:

- Reaksi kimia organik pada umumnya lambat, karena yang terlibat adalah molekul, bagaimana cara mempercepatnya?
- Untuk suatu reaksi yang diharapkan lebih sempurna (banyak), sering diperlukan jumlah pereaksinya yang berlebih, bagaimana pengaruh kelebihan tersebut terhadap proses dan bagaimana cara menghilangkannya?
- Setiap reaksi memerlukan kondisi reaksi tertentu, misalnya suhu tertentu, yang sangat menentukan keberhasilan proses reaksi tersebut, bagaimana caranya?
- Melibatkan banyak teknik-teknik laboratorium yang khas, misalnya ekstraksi, destilasi, koagulasi dsb., dan juga ketrampilan yang memadai untuk menjalankannya, bagaimana supaya terampil?
- Mengerti dan memahami segi bahayanya bekerja di lingkungan yang terdapat banyak zat-zat yang beracun, mudah terbakar atau tidak stabil, bagaimana cara untuk mengetahuinya?
- Mutlak diperlukan kebersihan, keterampilan, ketenangan, penguasaan teori, dan yang penting Anda bekerja tanpa ragu-ragu dan selalu menggunakan logika.

Selamat bekerja !

1. HAL-HAL PENTING UNTUK DIINGAT

- Tidak ada praktikum susulan
- Di laboratorium dilarang untuk makan, minum, merokok, menerima tamu serta mengobrol
- Laboratorium hanya untuk mengerjakan percobaan sesuai dengan prosedur yang diterangkan oleh Pimpinan Praktikum
- SECEPATNYA MENYELESAIKAN PENGGANTIAN ALAT, BILA TERLAMBAT NILAINYA T atau E

2. KESELAMATAN KERJA DI LABORATORIUM

Kesadaran - Komunikasi

KENALI lokasi-lokasi dan cara pengoperasian fasilitas keselamatan kerja dan keadaan darurat, seperti pemadam kebakaran, kotak P3K, alarm kebakaran, pintu darurat, dsb.

WASPADA Terhadap berbagai kondisi yang tidak aman.

SEGERA LAPORKAN kondisi-kondisi tak aman kepada Pemimpin Praktikum atau Asisten Praktikum.

Peralatan Keselamatan Kerja Pribadi - Pakaian Yang Sesuai

- Pakailah pakaian kerja yang sesuai dengan pekerjaan di laboratorium. Gunakan selalu jas lab lengan panjang. Gunakan sepatu tertutup yang layak untuk keamanan bekerja di laboratorium. Gunakan selalu kaca mata pelindung dan sarung tangan ketika bekerja dengan zat-zat yang berbahaya dan iritan
- JANGAN PERNAH MENGGUNAKAN KONTAK LENZA ketika bekerja di laboratorium kimia organik. Gunakanlah sealalu kaca mata pelindung yang sesuai.
- Sepatu terbuka, sandal atau sepatu hak tinggi TIDAK BOLEH digunakan di laboratorium.
- Rambut yang panjang harus sealalu diikat dan dimasukkan ke dalam jas lab untuk menghindari kontak dengan zat-zat berbahaya, mesin yang bergerak dan nyala api.
- Selalu cuci tangan dan lengan Anda sebelum meninggalkan laboratorium.

Melakukan Percobaan

- JANGAN PERNAH melakukan pekerjaan, penyiapan sampel atau percobaan TANPA ADANYA PENGAWASAN supervisor laboratorium (asisten, pemimpin praktikum, dosen).
- Selalu persiapkan prosedur keselamatan kerja SEBELUM bekerja di laboratorium. Anda harus mengacu pada *Material Safety Data Sheets* (MSDS) setiap kali bekerja dengan zat-zat kimia tertentu.
- Cek semua peralatan sebelum digunakan. Apabila terdapat kerusakan, segera laporkan ke pada petugas laboratorium untuk segera diganti/diperbaiki.
- Pilihlah tempat yang tepat untuk melakukan percobaan. Percobaan yang melibatkan zat-zat berbahaya dan beracun harus dilakukan di dalam lemari asam.

- DISKUSIKAN selalu setiap perkembangan dalam percobaan kepada asisten atau dosen pemimpin praktikum.
- JANGAN meninggalkan suatu percobaan tanpa pengawasan, terutama percobaan yang menggunakan bahan-bahan yang mudah meledak atau mudah terbakar.
- Jika perlu, TEMPATKAN TANDA BERHATI-HATI DAN NAMA ANDA di tempat percobaan sedang dilakukan, jika percobaan yang dilakukan cukup beresiko dan berbahaya.
- Kenakan label nama dan NIM di jas laboratorium Anda agar mudah untuk dikenali dan dihubungi.
- Lakukan selalu pengecekan terhadap hal-hal yang menunjang keselamatan kerja setiap kali selesai percobaan. PASTIKAN semua keran gas, keran air, saluran listrik, saluran vakum telah dimatikan.

Penanganan Khusus Zat-zat Beracun dan Berbahaya

- Anda harus mengetahui sifat fisik dan kimia zat-zat yang akan digunakan dalam setiap percobaan. Baca dan pahami MSDS tiap-tiap zat!
- Beri label reagen dan sampel yang Anda gunakan.
- Simpan zat-zat kimia di lokasi yang sesuai.
- JANGAN MEMBUANG zat-zat kimia ke wasbak!
- Pindahkan zat-zat kimia sisa, residu atau zat tak terpakai ke botol-botol atau jerigen yang khusus untuk zat-zat sisa, yang tersedia di laboratorium.
- JANGAN PERNAH memipet sesuatu dengan mulut!
- Segera bersihkan setiap tumpahan zat kimia maupun air dengan lap kering. Laporkan setiap kejadian bila Anda ragu cara menanggulungnya!

BAHAN KIMIA

- Bahan-bahan kimia di laboratorium kimia organik harus dianggap beracun dan berbahaya. JANGAN MAKAN DAN MINUM DI LABORATORIUM! Cucilah tangan Anda setiap akan meninggalkan laboratorium!
- Selalu nyalakan lemari asam ketika bekerja di laboratorium. Kerjakan reaksi-reaksi yang melibatkan senyawa yang mudah menguap dan mudah terbakar di dalam lemari asam!
- Jika Anda menyimpan zat-zat yang mudah menguap di meja Anda, tutuplah selalu wadah yang digunakan untuk menyimpan zat tersebut!
- Jika Anda menumpahkan zat kimia di meja Anda, segera bersihkan dengan lap kering atau tissue. Buanglah tissue atau lap kotor di tempat sampah yang disediakan di dalam lemari asam. Jangan buang sampah di dalam wasbak!!
- Jika Anda terkena zat kimia, segeralah cuci dengan sabun dan bilaslah dengan air yang banyak. KECUALI APABILA ANDA TERKENA TUMPAHAN/CIPRATAN BROM, FENOL ATAU ASAM SULFAT PEKAT (H_2SO_4 PEKAT), HINDARI MEMBILAS DENGAN AIR!!!
- Jika terkena brom, segeralah bilas dengan anti brom yang disediakan di laboratorium. Kemudian setelah beberapa saat, bilaslah dengan air yang banyak.
- Jika terkena fenol, segeralah bilas dengan anti fenol yang disediakan di laboratorium. Kemudian setelah beberapa saat, bilaslah dengan air yang banyak.
- Jika terkena asam sulfat pekat, laplah bagian tubuh Anda yang terkena asam sulfat pekat dengan tissue kering atau lap kering. Kemudian setelah beberapa saat, cucilah bagian tubuh Anda dengan air sabun dan air yang banyak.
- Zat-zat kimia berikut sangat iritan, kecuali jika dalam konsentrasi encer: asam sulfat, asam nitrat, asam hidroklorida (HCl), asam asetat dan larutan kalium hidroksida dan natrium hidroksida. Berhati-hatilah!
- Dimetilsulfoksida, walaupun tidak iritan, tapi cepat sekali terserap oleh kulit. Berhati-hatilah!

KECELAKAAN

- Jika Anda terluka atau mengalami kecelakaan di laboratorium, beritahu segera dosen pemimpin praktikum. Segera hubungi pihak medis jika lukanya cukup serius.

BERSIAP-SIAPLAH

1. Kenali lokasi alat pemadam kebakaran, *showers*, selimut api dan keran air bersih.
2. Baca dan pahami prosedur percobaan sebelum Anda bekerja di lab. Jika Anda tidak mengerti, bertanyalah pada asisten atau dosen pemimpin praktikum. Bekerja tanpa memahami akan mengakibatkan kecelakaan fatal!!

3. TATA ALIRAN KERJA DAN PENGATURAN LAB

- Semua praktikan pada hari pelaksanaan praktikum, menunggu waktu masuk lab di “hall”, kemudian masuk laboratorium dengan tertib
- Tanda waktu masuk tepat pada jam 8.00 (sesi pagi) atau jam 13.00 (sesi siang). Praktikan langsung masuk dan mengisi daftar hadir/absensi, kemudian menuju meja masing-masing.

- Diwajibkan mengikuti penjelasan dari pemimpin kelompok atau asisten yang ditunjuk (sekitar 15 menit)
- Mengajukan bon peminjaman peralatan yang diperlukan, misalnya termometer, buret, dll., kepada petugas di lab. Labset adalah salah satu peralatan yang bisa dipinjam harian, artinya selesai pratikum harus dikembalikan. Kekurangan alat lain, peminjamannya dimasukkan ke dalam daftar inventaris.
- Asisten akan membantu untuk mengatur permintaan keperluan zat/pereaksi yang diperlukan untuk percobaan pada hari tersebut. Diatur berkelompok, dengan ditunjuk salah seorang untuk pengumpulannya dan terlebih dahulu mencari/menyediakan tempatnya.
- Selesai menerima penjelasan praktikum, praktikan kembali ke meja masing-masing, dilanjutkan dengan peminjaman alat yang tidak ada di lemari, dan pengambilan bahan-bahan kimia yang diperlukan di tempat yang disediakan secara bergiliran. Kemudian pemasangan peralatan, yang terlebih dahulu dibersihkan atau dikeringkan.
 - ❖ Bekerjalah dengan tenang, cepat dan tanpa ragu-ragu.
 - ❖ Bilamana menghadapi kesulitan atau keraguan, janganlah segan-segan untuk menanyakan kepada asisten kelompoknya.
- Ada beberapa peralatan yang dipakai bersama dan akan diletakkan (oleh petugas) hanya pada tempat-tempat yang telah ditentukan, antara lain :

Timbangan /Neraca	Vaselin
Refraktometer	perekat
Gelas kapiler	batu didih
Oven/alat pengering debu	hair-dryer
- Melaporkan dan menyerahkan hasil percobaan (sintesis), yang ditempatkan dalam botol kecil (lihat contoh) yang bersih dan diberi label yang berisi nama, NIM, kelompok, nama zat, beratnya dan data fisik. Ini dilaporkan sambil membawa buku catatan pengamatan, dan diketahui oleh asisten.
- Pengembalian semua alat yang dipinjam pada hari tersebut (misalnya labset) harus dalam keadaan bersih dan kering, diperiksa bersama asisten/petugas mengenai keutuhan dan jumlahnya.
- Apabila ada percobaan yang belum selesai dan perlu dilanjutkan (disetujui asisten) minggu berikutnya, campuran reaksi/zat supaya dipindahkan ke tempat/labu kepunyaan sendiri, tutup dengan baik dan diberi tulisan/peringatan. Jagalah dari kemungkinan tertumpah atau terbakar.
- Waktu untuk pulang, paling lambat jam 12.00 (sesi pagi) atau jam 17.00 (sesi siang). Ingat, air kran sudah dimatikan jam 16.00. Bersihkanlah meja dan lantai tempat anda bekerja, sebelum anda pulang.
- Nah, sekali lagi, selesai pratikum Anda harus sudah mengecek:
 - Apakah alat-alat yang dipinjam pada hari itu sudah dikembalikan ke gudang?
 - Apakah tempat/meja kerja Anda (dan lantai) sudah bersih kembali?
 - Apakah buku catatan Anda sudah di-*acc*/ditandatangani oleh asisten?
 - Apakah kran gas, air dan listrik di meja Anda sudah dimatikan?
- Kalau sudah beres, dipersilakan meninggalkan lab.

4. PERLENGKAPAN PRAKTIKAN

Perlengkapan di bawah ini harus disediakan dan dibawa setiap kali melakukan praktikum. Jangan sampai lupa!

- Buku pratikum atau buku catatan pratikum.
 - buku petunjuk praktikum atau buku kuliah, ukuran A4, bergaris, dan disampul dengan warna yang telah ditentukan asistennya (biasanya per kelompok)
 - diberi nama, NIM, no. kelompok, nomor meja/lemari dan identitas lainnya.
 - di halaman sampul belakang sebelah dalam, rekatkan satu lembar formulir, penyerahan laporan, yang sudah disediakan (dimintakan) asisten.
- Tugas pendahuluan (ditulis tangan, diberi nama, NIM, dan no. kelompok)
- Memakai jas lab, warna putih, terbuat dari bahan sederhana, dan disarankan yang bertangan panjang
- Berpakaian rapi dan sopan, bersepatu (tidak boleh pakai sandal), dan disarankan memakai kacamata (bisa dipinjam di petugas lab) untuk keselamatan mata Anda.
- Perlengkapan lainnya yang akan banyak membantu kelancaran kerja Anda, antara lain: alat tulis, korek api, lap kain, tissue, sabun/detergen, pisau lipat, gunting kecil.

5. BUKU CATATAN PRAKTIKUM

Sebelum melakukan praktikum, buku catatan praktikum harus sudah diisi dengan catatan persiapan percobaan yang akan dilakukan hari itu (dikerjakan sebelum datang ke laboratorium). Buku persiapan ini akan diperiksa oleh asisten yang bersangkutan dan akan diberi nilai.

Catatan pratikum, harus berisi:

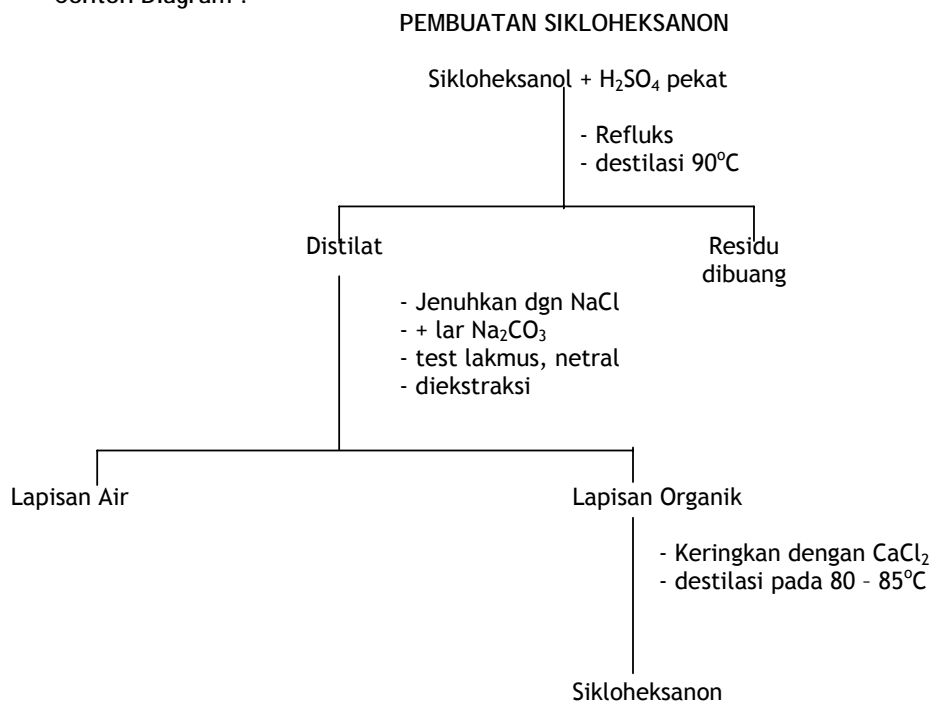
- Nomor percobaan dan judul percobaan
- Tujuan percobaan

- Teori/prinsip percobaan, Cukup dimuat dengan singkat tapi meliputi garis besar percobaan, misalnya persamaan dan mekanisme reaksi, hal-hal yang khusus mengenai percobaan tersebut, dan lain-lain.
- Data fisik dan kimia. Dicari dari *Handbook* dan buku teks.
- Pereaksi dan peralatan yang diperlukan. Pereaksi di kiri, peralatan di kanan, dengan cara diurut dari atas ke bawah. Bila perlu, sertai dengan gambar rangkaian peralatan.
- Diagram percobaan. Maksudnya untuk mempermudah urutan kerja yang akan dilakukan, dan gambaran percobaan keseluruhannya. Membuat diagram yang baik memerlukan pengalaman dan latihan.
- Cara kerja dan pengamatan
Merupakan singkatan prosedur kerja yang berbentuk kalimat pendek berupa poin-poin pengerjaan. Bagian buku dibagi dua, sebelah kiri untuk cara kerja, dan bagian kanannya untuk pengamatan. Berilah cukup spasi supaya catatan pengamatan jelas pemisahannya.
Contoh :

Cara Kerja	Pengamatan
- Campur 5 gr sikloheksanol + 10 mL H ₂ SO ₄ pkt
- Refluks 30 menit	warna jadi hijau
- pindahkan ke corong pisah, ekstraksi dengan eter	dua lapis
- dst, dst

- Hasil perhitungan
- Daftar pustaka

Contoh Diagram :



6. LAPORAN PRAKTIKUM

- Ditulis dengan rapih dan terbaca, diatas kertas ukuran kwarto/A4 tak bergaris.
- Isi laporan, seperti urutan catatan praktikum, meliputi semua catatan pratikum termasuk yang telah diperbaiki asisten, ditambahkan dengan :
 - Sedikit lebih banyak pembahasan teorinya (lebih lengkap)
 - Diskusi
 - Kesimpulan
- Titik berat penilaian laporan adalah pada bagian pembahasan diskusi Anda.
- Yang dibahas pada diskusi, adalah berupa bahasan sendiri mengenai hasil percobaan sendiri, misalnya mengenai hasil data percobaan yang dilakukan dibandingkan dengan hasil data pada literatur. Bila mengalami kegagalan, dibahas faktor-faktor apa yang menyebabkan kegagalan tersebut.
- Laporan diserahkan satu minggu setelah percobaan dilakukan. Keterlambatan menyerahkan laporan akan mempengaruhi nilai laporan, atau mungkin saja asisten Anda tidak mau menerimanya.

- Setiap penyerahan laporan harus disertai bukti penerimaan oleh asisten. Untuk ini formulirnya sudah disediakan (diminta asisten), dan ditempelkan pada halaman terakhir buku catatan praktikum.

7. SISTEM PENILAIAN

Setiap pemimpin kelompok diberi kebebasan untuk menentukan cara/bobot penilaian. Sebagai gambaran, contoh bobot penilaian meliputi: persentase dari nilai rata-rata: persiapan 15%, hasil kerja 35%, laporan 25%, tes 25% (tes harian 30% dan tes akhir 70%)

8. HAL-HAL PENTING LAINNYA

- Sebelum praktikum dimulai, 1-2 minggu sebelumnya (sesuai jadwal) diharuskan sudah mulai mengambil inventaris lemari. Setiap praktikan akan mendapat nomor lemari, kemudian secara bersama-sama petugas lab melakukan pengecekan dan mencatatnya dalam daftar inventaris. Pada kesempatan ini sebaiknya digunakan untuk mengenali nama dan bentuk peralatan (gelas) yang biasa digunakan dalam laboratorium kimia organik. Hal ini penting karena baik nama maupun bentuk peralatannya banyak dan khas. Supaya dicek jumlah dan keutuhannya, karena kalau sudah anda tanda tangan dan diketahui oleh petugas, selanjutnya sudah menjadi tanggung jawab Anda sendiri.
- Kunci lemari tidak boleh dibawa pulang. Setiap kali Anda mau praktikum/pulang anda bisa minta/mengembalikan kepada petugas gudang.
- Pada akhir program praktikum maka inventaris di dalam lemari harus dikembalikan. Pengecekan akan dilakukan terhadap: jumlah dan jenis alat (dicocokkan dengan daftar inventaris), mencatat kekurangan, kerusakan dan pemecahan alat yang diganti. Pada prinsipnya, penggantian alat dilakukan dengan mengganti jenis dan kualitas alat yang sama.
- Mohon diingat, penggantian alat hal ini harus dilakukan selanjutnya, begitu Anda menerima daftar pemecahan (seminggu setelah praktikum selesai) seminggu kemudian harus dilunasi. Hal ini akan mempengaruhi nilai, sebab jika sampai batas penyerahan nilai belum selesai, Anda bisa dinyatakan tidak lulus atau diberi nilai T.

Percobaan - 01

PEMISAHAN DAN PEMURNIAN ZAT CAIR

Distilasi & Titik didih

Sasaran Percobaan

Pada akhir percobaan mahasiswa diharapkan dapat menjelaskan: 1) prinsip distilasi dan 2) pengertian campuran azeotrop. Selain itu, mahasiswa juga diharapkan terampil dalam: 1) mengkalibrasi termometer, 2) merangkai peralatan distilasi, dan 3) melakukan distilasi untuk pemisahan dan pemurnian.

I. Pendahuluan

Distilasi merupakan metode yang sangat baik untuk memurnikan zat cair. Suatu zat cair mengandung atom-atom atau molekul yang tersusun berdekatan namun masih dapat bergerak bebas dengan energi yang berlainan. Ketika suatu molekul zat cair mendekati perbatasan fasa uap-cair, maka molekul tersebut, jika memiliki energi yang cukup, dapat berubah dari fasa cair menjadi fasa gas. Hanya molekul-molekul yang memiliki energi yang cukup yang dapat mengatasi gaya yang mengikat antarmolekul dalam fasa cair sehingga dapat melepaskan diri ke dalam fasa gas.

Beberapa molekul yang berada dalam fasa uap di atas zat cair, ketika mendekati permukaan zat cair tersebut, dapat memasuki fasa cair kembali sehingga menjadi bagian dari fasa yang terkondensasi. Pada saat proses ini terjadi, molekul-molekul tersebut memperkecil energi kinetiknya, sehingga gerakannya lebih lambat. Pemanasan terhadap zat cair menyebabkan banyak molekul memasuki fasa uap; proses pendinginan uap merupakan kebalikan dari proses ini.

Ketika sistem berada dalam kesetimbangan, karena banyak molekul zat cair yang memasuki fasa uap dan kemudian kembali lagi dari fasa uap menjadi cair, maka dapat terukur tekanan uapnya. Jika sistem tetap bertahan dalam kesetimbangan, bahkan ketika energinya dinaikkan, banyak molekul dalam fasa cair akan memiliki energi yang mencukupi untuk berubah menjadi fasa uap. Walaupun banyak molekul yang juga kembali dari fasa uap ke dalam fasa cair, namun jumlah molekul dalam fasa uap bertambah dan tekanan uap akan naik. Jumlah molekul dalam fasa uap sangat bergantung pada suhu, tekanan dan kekuatan gaya tarik antarmolekul di dalam fasa cair dan volume sistem.

Jika dua komponen berbeda (A dan B) terdapat dalam fasa cair, uap di atas permukaan fasa cair akan mengandung beberapa molekul setiap komponen. Jumlah molekul A dalam fasa uap akan ditentukan oleh tekanan uap A dan fraksi mol A dalam campuran. Dengan kata lain, jumlah relatif komponen A dan B dalam fasa uap akan berhubungan erat dengan tekanan uap tiap zat cair murni. Hubungan ini secara matematis diungkapkan menurut hukum Raoult:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B, \text{ dimana } P_A = P_A^\circ X_A \text{ dan } P_B = P_B^\circ X_B$$

P_A = tekanan parsial A

P_B = tekanan parsial B

P_A° = tekanan uap murni A

P_B° = tekanan uap murni B

X_A = fraksi mol A dalam fasa cair

X_B = fraksi mol B dalam fasa cair

Tekanan uap total di atas permukaan campuran zat cair adalah penjumlahan kedua tekanan parsial antara komponen A dan B. Ketika suhu naik, tekanan uap masing-masing komponen bertambah, sehingga secara proporsional meningkatkan tekanan uap total di atas permukaan campuran cair. Pada beberapa suhu, jumlah tekanan parsial sama dengan 760 torr (1 atm) dan pada saat ini larutan mulai mendidih.

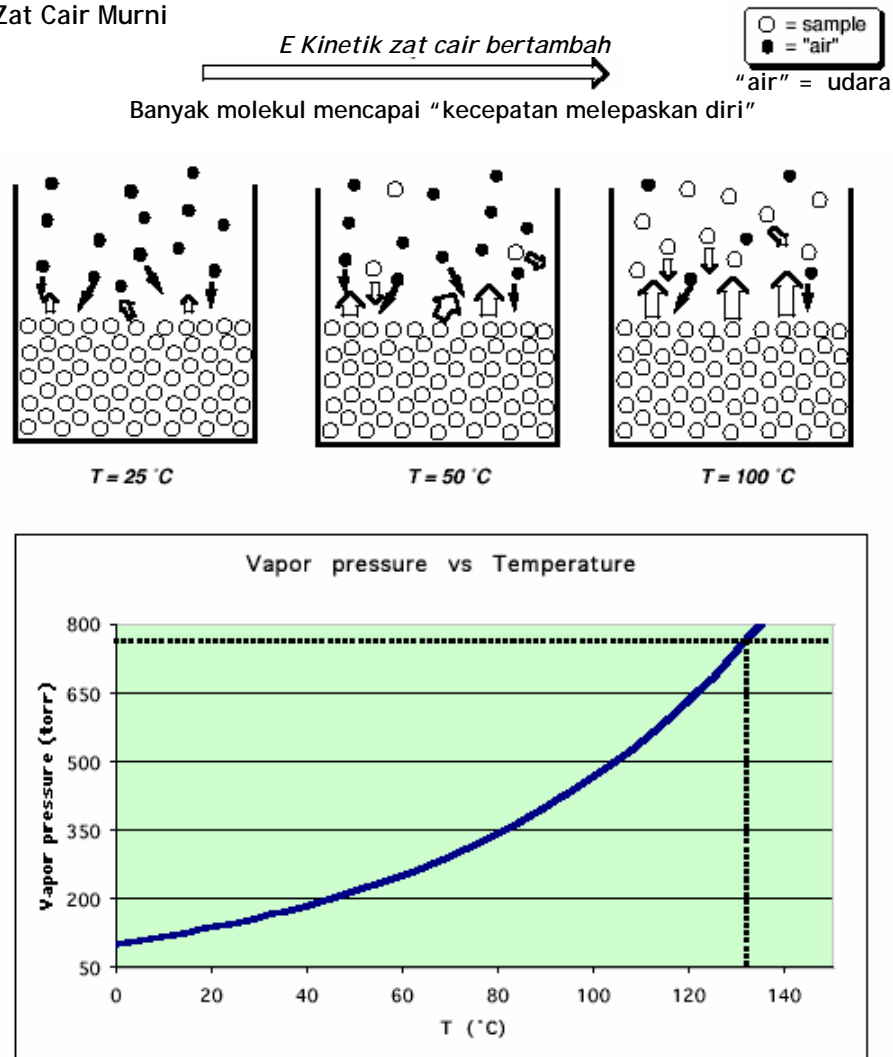
Secara umum, titik didih didefinisikan sebagai suhu ketika jumlah tekanan parsial di atas fasa cair sama dengan tekanan luar yang dikenakan pada sistem. Penurunan tekanan luar menyebabkan larutan akan mendidih pada suhu lebih rendah - kenaikan tekanan luar menyebabkan larutan akan mendidih pada suhu lebih tinggi. Hukum Raoult juga memberikan informasi tentang komposisi fasa uap di atas permukaan zat cair:

$$X'_A = \text{fraksi mol A dalam fasa uap} = P_A / P_{\text{total}}$$

$$X'_B = \text{fraksi mol B dalam fasa uap} = P_B / P_{\text{total}}$$

Ilustrasi teori dasar distilasi berdasarkan hukum Raoult dan hukum Dalton tentang tekanan parsial adalah sebagai berikut:

A. Sampel Zat Cair Murni



Gambar 1. Ilustrasi proses distilasi sampel murni

Hukum Dalton tentang tekanan parsial: tekanan total (di atas permukaan fasa cair): $P_T = P_{air} + P_{sampel}$ dan P_{sampel} menjadi lebih jelas pada T tinggi.

Teori Distilasi (keterangan gambar):

- Ketika T naik, jumlah molekul yang melepaskan diri dari fasa cair menuju fasa gas akan bertambah. Tekanan uap akan bertambah dengan penambahan jumlah sampel pada fasa uap.
- Pengaruh total adalah bahwa jumlah penambahan molekul udara akan digantikan sampai semua molekul udara digantikan oleh fasa uap sampel. Pada saat ini P_T secara khusus merujuk pada P_{sampel} .
- Fasa cair mulai mendidih (terbentuk gelembung) ketika $P_T = P_{sampel}$.
- Pada posisi ini, molekul akan masuk ke fasa gas dari fasa cair sampel dan akan menggantikan molekul-molekul yang sudah ada dalam fasa tersebut. Tekanan parsial molekul sampel tidak akan bertambah lagi.
- Penguapan bertambah dengan cepat dan pendidihan dimulai (= b.p.= titik didih)

B. Campuran Dua-Komponen

Hukum Dalton: $P_T = P_{\text{○}} + P_{\text{●}}$

Kita harus mempertimbangkan berapa banyak tiap komponen terdapat dalam campuran. Fraksi mol (X) merupakan fraksi suatu komponen tertentu yang terdapat dalam keseluruhan sampel; komponen ini harus

saling campur dengan komponen lainnya.

$$X_{\text{O}} = \frac{\text{mol}_{\text{O}}}{\text{mol}_{\text{O}} + \text{mol}_{\text{B}}} \quad X_{\text{B}} = \frac{\text{mol}_{\text{B}}}{\text{mol}_{\text{O}} + \text{mol}_{\text{B}}}$$

Hukum Raoult: $P_{\text{T}} = X_{\text{O}} P_{\text{O}}^{\circ} + X_{\text{B}} P_{\text{B}}^{\circ}$

Awalnya:

$$P_{\text{T}} = X_{\text{O}} P_{\text{O}}^{\circ} + X_{\text{B}} P_{\text{B}}^{\circ}$$

komponen dengan titik didih lebih rendah kontribusinya lebih banyak pada P_{T} (campuran awal 1 : 1; $X_{\text{O}} = X_{\text{B}}$):

Kemudian:

$$P_{\text{T}} = X_{\text{O}} P_{\text{O}}^{\circ} + X_{\text{B}} P_{\text{B}}^{\circ}$$

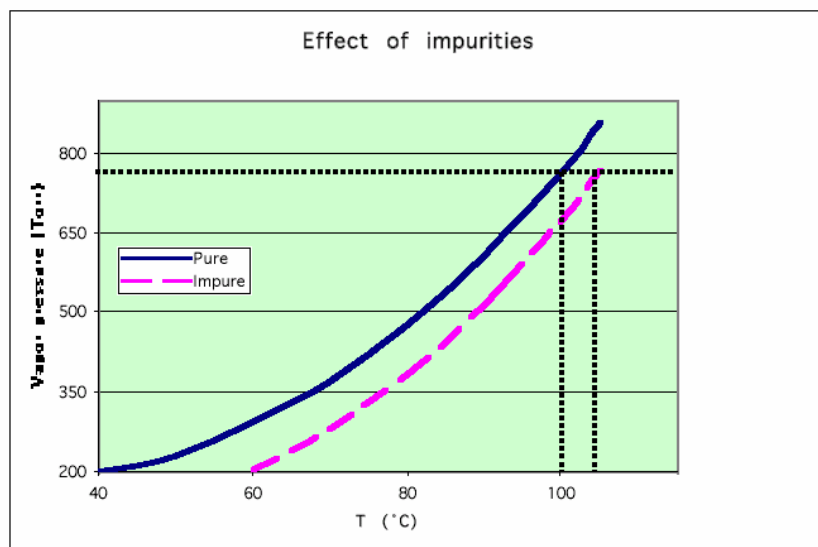
tetapi ketika distilasi berlanjut, but as the distillation proceeds, X_{O} akan bertambah karena banyak senyawa dengan titik didih lebih rendah telah menguap.

Dengan demikian, komponen dengan titik didih lebih rendah yang proporsinya lebih tinggi akan terdistilasi pertama kali, selanjutnya diikuti oleh peningkatan jumlah komponen dengan titik didih lebih tinggi.

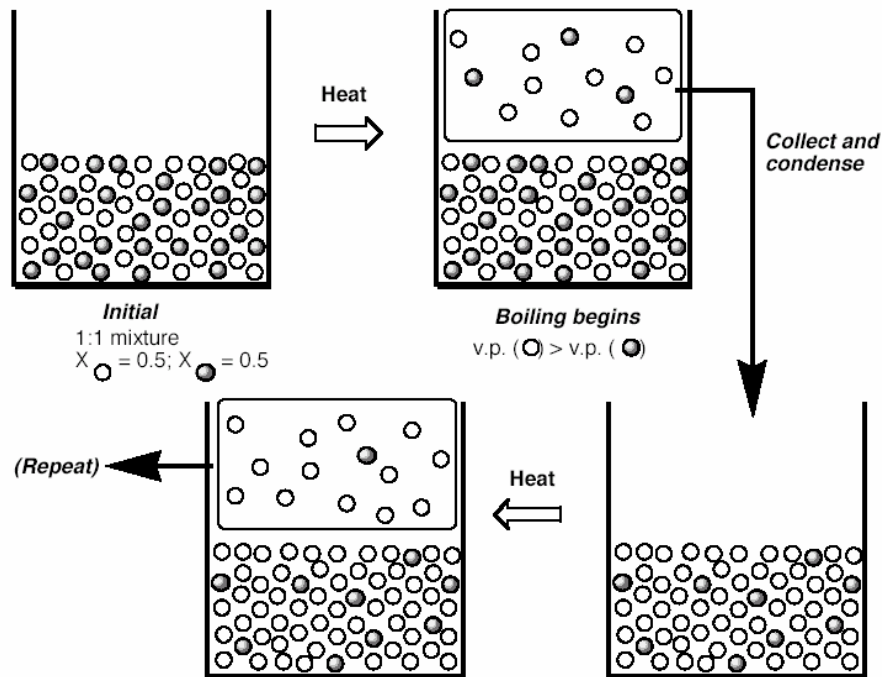
C. Pengaruh Zat Pengotor

Contoh: gula dilarutkan dalam air. Zat pengotor yang non-volatil (tidak menguap) seperti gula dapat menurunkan tekanan uap air murni karena pelarutan gula menurunkan konsentrasi komponen yang volatile (dapat menguap, seperti air) di dalam fasa cair. Karena tekanan uap rendah, suhu yang lebih tinggi dibutuhkan untuk mencapai pendidihan. Pada proses distilasi, ketika proses pendidihan tercapai, suhu di atas permukaan campuran akan masih berada pada 100°C pada 1 atm karena zat cair yang terkondensasi di ujung bawah thermometer adalah air murni (tidak terkontaminasi oleh gula). Tetapi suhu di dalam campuran pada fasa cair (dalam labu) akan secara bertahap naik selama proses distilasi berlangsung seiring dengan bertambahnya konsentrasi gula (ingat: air telah menguap).

Pengaruh zat pengotor terhadap naiknya suhu pada proses distilasi dapat dilihat pada grafik hubungan antara tekanan luar dengan suhu sistem (gambar 2). Untuk pemisahan terbaik sehingga mendapatkan komponen-komponen yang murni, distilasi bertingkat merupakan alternative yang baik, terutama untuk campuran dua komponen atau lebih dan campuran yang mengandung zat pengotor non-volatil. Ilustrasi proses pemisahan dengan distilasi bertingkat dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 2. Grafik pengaruh zat pengotor pada campuran

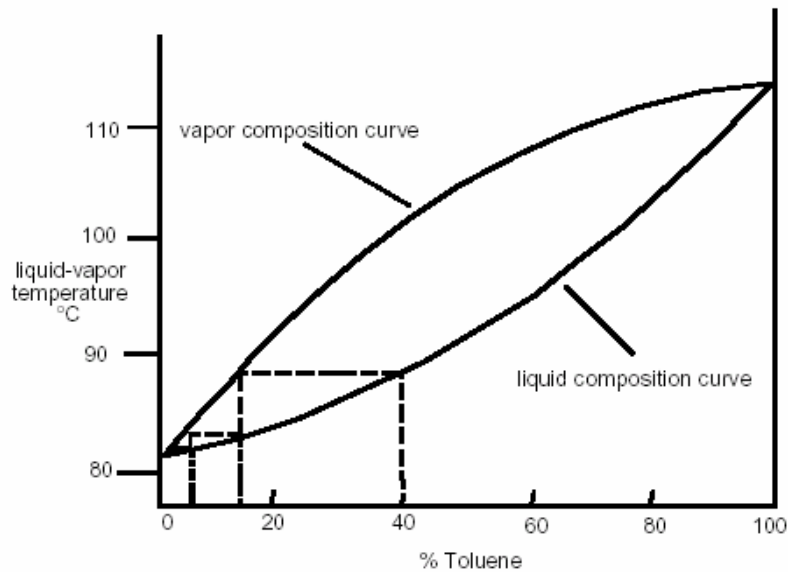


Gambar 3. Ilustrasi proses distilasi bertingkat pada sampel campuran dua komponen atau lebih atau yang mengandung zat pengotor

Distilasi Sederhana: Distilasi sederhana (lihat Gambar 6) adalah proses distilasi yang tidak melibatkan kolom fraksinasi atau proses yang biasanya untuk memisahkan salah satu komponen zat cair dari zat-zat non-volatil atau zat cair lainnya yang perbedaan titik didihnya paling sedikit $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kondensat pada dasarnya akan memiliki perbandingan mol fasa cair yang sama dengan fasa uap pendidihan dari fasa cairnya. Distilasi sederhana tidak efektif untuk memisahkan komponen-komponen dalam campuran yang perbedaan titik didihnya tidak terlalu besar.

Distilasi Bertingkat: Jika suatu kolom fraksinasi digunakan dalam perangkat distilasi (lihat Gambar 7), maka pemisahan senyawa-senyawa yang memiliki titik didih berdekatan dapat dipisahkan dengan baik. Kolom fraksinasi biasanya diisi dengan material berpori yang menyediakan luas permukaan yang lebih besar untuk proses kondensasi berulang. Pengembunan uap bertitik didih lebih tinggi melepaskan kalor yang menyebabkan penguapan zat cair bertitik didih lebih rendah pada kolom, sehingga komponen bertitik didih rendah ini bergerak ke atas menuju kolom, sementara komponen bertitik didih tinggi bergerak ke bawah ke arah kondensor, walaupun sebagian kecil ada yang kembali turun ke dalam labu distilasi. Setiap proses siklus pengembunan/penguapan menghasilkan fasa uap akan lebih kaya dengan fraksi uap komponen yang lebih volatil.

Contoh: campuran 60:40 sikloheksana (t.d. $81\text{ }^{\circ}\text{C}$) dan toluene (t.d. 110°C). Campuran ini akan mendidih pada $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ menghasilkan uap di atas campuran yang mendidih terdiri dari campuran sikloheksana - toluene = 83:17. Proses kondensasi berulang pada kolom fraksinasi menghasilkan fasa uap dengan komposisi 95:5 sikloheksana : toluene. Proses ini dapat dilihat pada gambar 4. Kurva di bawah menunjukkan komposisi fasa cair dan kurva di atas menunjukkan komposisi fasa uap. Proses pengembunan ditandai dengan garis horizontal yang menghubungkan kedua kurva. Setiap pengulangan siklus pengembunan dan penguapan akan menghasilkan sikloheksana yang lebih murni. Setiap siklus ini disebut *pelat teoritis*. Kolom fraksinasi yang biasa digunakan di laboratorium organik memiliki 3 - 5 pelat teoritis.

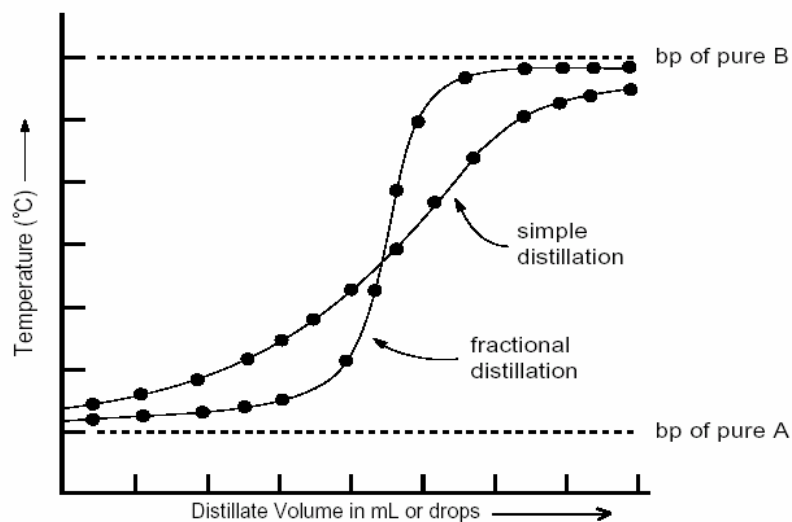


Gambar 4. Kurva Distilasi Uap/Cair antara Suhu - Komposisi untuk campuran sikloheksana-toluen

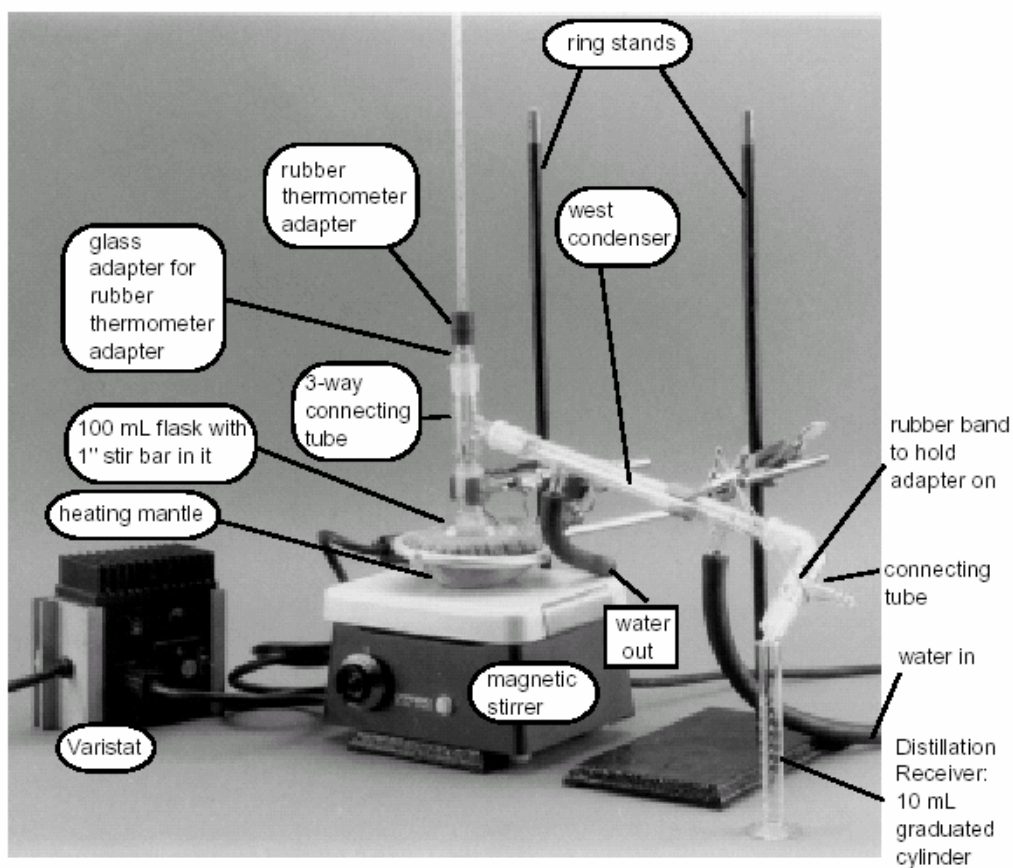
Kurva Distilasi: Jika proses distilasi sederhana dan bertingkat dialurkan dalam satu grafik (menggunakan pembacaan suhu terkoreksi), maka akan terlihat fenomena seperti pada Gambar 5. Kurva ini memberikan informasi efisiensi pemisahan komponen suatu campuran. Kelebihan distilasi bertingkat daripada distilasi sederhana dapat dilihat pada datarnya kurva yang berarti titik didih lebih akurat dan dapat digunakan untuk mengidentifikasi titik didih fraksi tiap komponen.

Azeotrop: Tidak semua campuran zat cair mengikuti hukum Raoult. Contoh: etanol dan air, disebabkan adanya interaksi antarmolekul, membentuk system azeotrop. Campuran 95,5% etanol dan 4,5% air mendidih *di bawah* titik didih etanol murni, sehingga etanol 100% tak dapat dibuat secara distilasi biasa. Suatu campuran zat cair dengan komposisi tertentu yang mengalami distilasi pada suhu konstan tanpa adanya perubahan dalam komposisinya disebut azeotrop.

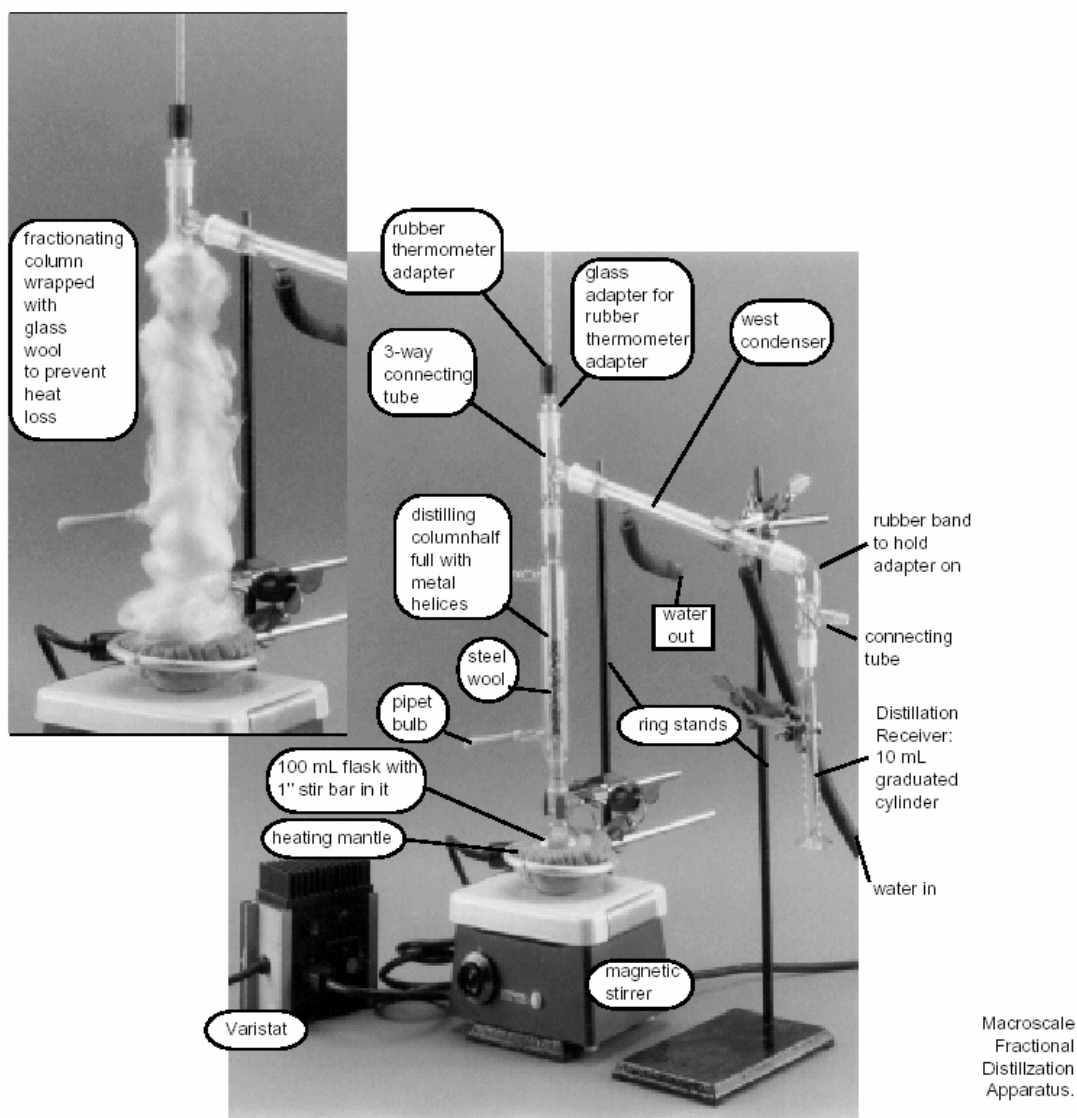
Kalibrasi termometer: Mengkalibrasi titik nol termometer, dilakukan dengan cara mencelupkan termometer pada campuran air-es yang diaduk homogen, sedangkan untuk titik skala 100 termometer dilakukan sebagai berikut: isikan kedalam tabung reaksi besar 10 mL aquades, masukkan sedikit batu didih. Klem tabung tersebut tegak lurus, panaskan perlahan sampai mendidih. Posisikan termometer pada uap diatas permukaan air yang mendidih tersebut. Untuk menentukan titik didih air yang sebenarnya, harus diperiksa tekanan barometer.



Gambar 5. Kurva distilasi sederhana vs bertingkat



Gambar 6. Rangkaian alat distilasi sederhana



Gambar 7. Rangkaian alat distilasi bertingkat

II. Peralatan dan zat

Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan

III. Cara kerja

Perhatian! Dalam setiap pengerjaan distilasi, labu tidak boleh terisi oleh senyawa yang akan dipisahkan lebih dari $\frac{1}{2}$ isi labu!!!! Jangan sampai Anda melakukan distilasi sampai kering!! Akan selalu ada kemungkinan terdapat zat cair tertentu yang bersifat eksplosif dan mudah terbakar, jadi, berhati-hatilah, jangan biarkan ada api terbuka di sekitar zat-zat tersebut!
Bekerjalah dengan hati-hati dan tidak bermain-main!

A. Kalibrasi Termometer.

Isi gelas kimia 400 mL dengan bongkahan kecil es hingga kedalaman 10 cm. Tambahkan sedikit air dingin sampai sebagian bongkahan mengambang di permukaan air. Celupkan termometer ke dalam air es ini hingga kedalaman 7 atau 8 cm. Aduk air es pelan-pelan dengan termometer dan amati penurunan suhu yang teramati pada skala termometer. Ketika suhunya sudah tidak turun lagi, dan stabil selama 10 - 15 detik, catat skala termometer tanpa mengangkat termometer dari dalam air es. Jika pembacaan skala berada dalam trayek $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ di bawah/di atas $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, maka termometer tersebut layak pakai. Jika pembacaan melebihi trayek tersebut, tukarkan termometer Anda dengan yang baru, lalu kalibrasi lagi. Keringkan termometer dengan kertas tissue.

B. Distilasi biasa

Pasang peralatan distilasi sederhana (lihat Gambar 6). Masukkan 40 mL campuran metanol-air (1:1) ke dalam labu (jumlah maksimum setengah volume labu). Masukkan beberapa potong batu didih ke

dalam labu. Mulai lakukan pemanasan dengan api yang diatur perlahan naik sampai mendidih. Atur pemanasan agar supaya distilat menetes secara teratur dengan kecepatan satu tetes per detik. Amati dan catat suhu dimana tetesan pertama mulai jatuh. Penampung diganti dengan yang bersih, kering dan berlabel untuk menampung distilat murni, yaitu distilat yang suhunya sudah mendekati suhu didih sebenarnya sampai suhunya konstan. Catatlah suhu dan volume distilat secara teratur setiap selang jumlah penampungan distilat tertentu, misalnya setiap 5 mL penampungan distilat sampai sisa yang didistilasi tinggal sedikit (jangan sampai kering)

C. Distilasi bertingkat

Pasang peralatan distilasi bertingkat (lihat Gambar 7). Masukkan 40 mL campuran sikloheksana-toluen (1:1) ke dalam labu (jumlah maksimum setengah volume labu). Masukkan beberapa potong batu didih ke dalam labu. Lakukan proses distilasi sampai seperti proses pengerjaan distilasi sederhana.

D. Distilasi azeotrop terner

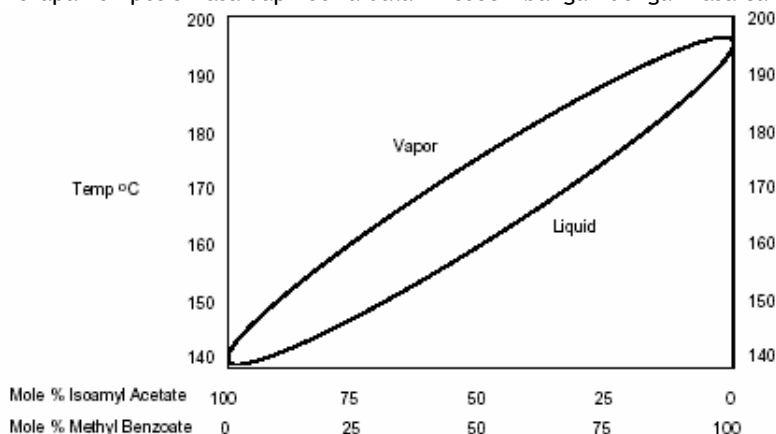
Masukkan kira-kira 25 mL metanol-air (1:1) ke dalam labu bundar 100 mL dan tambahkan benzen sebanyak setengah dari volume tersebut. Pasang peralatan untuk distilasi bertingkat, lalu lakukan distilasi secara teratur, dengan mencatat suhu dan volume distilat, dan hentikan distilasi apabila sisa campuran dalam labu tinggal 3 - 4 mL lagi. Jangan sampai kering! Ganti penampung setiap saat anda mengira sudah mencapai titik didih zat murni.

Lakukan pengukuran indeks bias untuk semua hasil distilasi dan senyawa murni. Bandingkan!

Tugas post-lab: buatlah kurva distilasi (lihat Gambar 5) hasil tiap percobaan di atas. Diskusikan hasilnya. Mana yang memberikan hasil pemisahan lebih baik?

IV. Tugas Pendahuluan (Pre-Lab)

1. Suatu campuran 10 mL isoamil asetat ($MW=130,2$ g/mol dan kerapatan= $0,88$ g/mL) dan 15 mL metil benzoat ($MW=136,2$ g/mol dan kerapatan= $1,09$ g/mL) didistilasi. Hitunglah % mol tiap komponen. Gunakan % mol ini beserta gambar di bawah untuk menjawab pertanyaan berikut:
 - a. Berapa titik didih awal campuran tersebut? Jelaskan!
 - b. Berapa komposisi fasa uap ketika dalam kesetimbangan dengan fasa cair?



2. Cari dan gambarkan rangkaian alat distilasi uap dan vakum. Jelaskan pula prinsip dan tujuan kedua metode distilasi tersebut!
3. Cari minimal 4 contoh campuran yang bisa membentuk system azeotrop biner beserta komposisi dan titik didih azeotropnya. Jelaskan bagaimana system azeotrop ini bisa dipisahkan!

Pustaka

- Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K., *Microscale Organic Laboratory*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1994, p.61 - 71; 132 - 141
- Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., *Experiments and Techniques in Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992, p.47 - 55; 396 - 398
- Williamson, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 3rd edition, Boston, 1999, p. 82 - 121

Percobaan - 02

PEMISAHAN & PEMURNIAN ZAT PADAT

Rekristalisasi & Titik Leleh

Sasaran Percobaan

Pada akhir percobaan ini mahasiswa diharapkan dapat menjelaskan konsep dan tujuan kristalisasi dan terampil dalam: 1) melakukan rekristalisasi dengan baik; 2) memilih pelarut yang sesuai untuk rekristalisasi; 3) menjernihkan dan menghilangkan warna larutan; dan 4) memisahkan dan memurnikan campuran dengan rekristalisasi.

I. Pendahuluan

Apabila pada percobaan terdahulu Anda telah diajarkan cara pemisahan dan pemurnian dari campuran cairan dengan teknik distilasi, pada bagian ini Anda diperkenalkan dengan cara pemurnian zat padat dengan teknik kristalisasi. Prinsip pemisahan atau pemurnian dengan teknik ini didasarkan pada: pertama, adanya perbedaan kelarutan zat-zat padat dalam pelarut tertentu, baik dalam pelarut murni atau dalam pelarut campuran; dan kedua, suatu zat padat akan lebih larut dalam pelarut panas dibandingkan dengan pelarut dingin. Sebagai contoh, jika zat padat A sukar larut, sementara zat padat B sangat mudah larut dalam pelarut X, maka adalah logis apabila Anda memisahkan A dari B dengan mencampurkan A dan B dengan pelarut X, zat A akan tertinggal sebagian, sedangkan zat B akan larut semuanya. Contoh lain adalah zat A dan B sama-sama sukar larut dalam pelarut X, tetapi perbandingan jumlah A jauh lebih banyak dari B. Dengan demikian apabila Anda menggunakan jumlah pelarut tertentu X Anda dapat melarutkan seluruhnya B, sedangkan A sebagian, sehingga A dapat dipisahkan dari B. Kedua contoh di atas belum menjelaskan proses kristalisasi, karena proses ini menuntut adanya perubahan fasa zat padat yang terlarut dalam larutan menjadi kristal, yang dijelaskan oleh prinsip 'kedua' di atas, yaitu Anda harus membuat larutan jenuh A dan B dalam pelarut X panas (yaitu pada titik didih pelarut X) dan mendinginkannya kembali sehingga A mengkristal, sedangkan B 'tidak' mengkristal (karena mudah larut atau karena jumlahnya sangat sedikit). Zat A selanjutnya dipisahkan dari zat B yang larut dengan cara penyaringan dengan saringan isap. Proses melarutkan zat padat tidak murni dalam pelarut panas, yang dilanjutkan dengan pendinginan larutan tersebut untuk membiarkan zat tersebut mengkristal, adalah teknik kristalisasi.

Sesuai dengan prinsip dan teknik kristalisasi tersebut di atas, hal yang menentukan keberhasilannya adalah memilih pelarut yang tepat. Pelarut yang tepat adalah pelarut yang sukar melarutkan senyawa pada suhu kamar, tetapi dapat melarutkan dengan baik pada titik didihnya. Kadang-kadang, atau bahkan seringkali, Anda tidak mendapatkan pelarut yang sesuai dengan patokan tersebut. Banyak zat padat larut baik dalam keadaan panas maupun dalam keadaan dingin, atau kalau pun ada pelarut yang sukar melarutkan dalam keadaan dingin, ia juga tidak mampu melarutkan dalam keadaan panas. Jika Anda menghadapi kenyataan tersebut, maka Anda dapat melakukan kristalisasi dengan sistem dua campuran pelarut, yaitu salah satu pelarut (X) adalah yang sangat melarutkan, sementara yang lainnya (Y) yang tidak melarutkan sama sekali. Caranya adalah Anda larutkan zat padat tidak murni tersebut dalam pelarut X sesedikit mungkin (beberapa mL) dalam keadaan panas, kemudian masih dalam keadaan panas tersebut Anda tambahkan sedikit demi sedikit pelarut Y sehingga diperoleh larutan jenuh, dan selanjutnya didinginkan. Apabila zat padat tersebut telah mengkristal dalam keadaan dingin, maka Anda memisahkannya dengan cara penyaringan isap.

A. Proses pelarutan zat padat

Jumlah terkecil pelarut yang digunakan dalam melarutkan sejumlah padat, disebut *larutan jenuh*. Tidak banyak zat padat dapat larut dalam keadaan ini karena dalam keadaan kesetimbangan. Sedikit saja suhu didinginkan akan terjadi pengendapan. Sejumlah energi diperlukan untuk melarutkan zat padat, yaitu untuk memecahkan struktur kristalnya (= energi kisi) yang diambil dari pelarutnya.

B. Kristalisasi

Proses kristalisasi adalah kebalikan dari proses pelarutan. Mula-mula molekul zat terlarut membentuk agregat dengan molekul pelarut, lalu terjadi kisi-kisi diantara molekul zat terlarut yang terus tumbuh membentuk kristal yang lebih besar diantara molekul pelarutnya, sambil melepaskan sejumlah energi. Kristalisasi dari zat murni akan menghasilkan kristal yang identik dan teratur bentuknya sesuai dengan sifat kristal senyawanya. Dan pembentukan kristal ini akan mencapai optimum bila berada dalam kesetimbangan.

C. Pemilihan Pelarut untuk rekristalisasi

Pelarut yang paling banyak digunakan dalam proses rekristalisasi adalah pelarut cair, karena tidak mahal, tidak reaktif dan setelah melarutkan zat padat organik bila dilakukan penguapan akan lebih mudah memperolehnya kembali. Kriteria pelarut yang baik:

- Tidak bereaksi dengan zat padat yang akan di rekristalisasi.
- Zat padatnya harus mempunyai kelarutan terbatas (sebagian) atau relatif tak larut dalam pelarut, pada suhu kamar atau suhu kristalisasi.

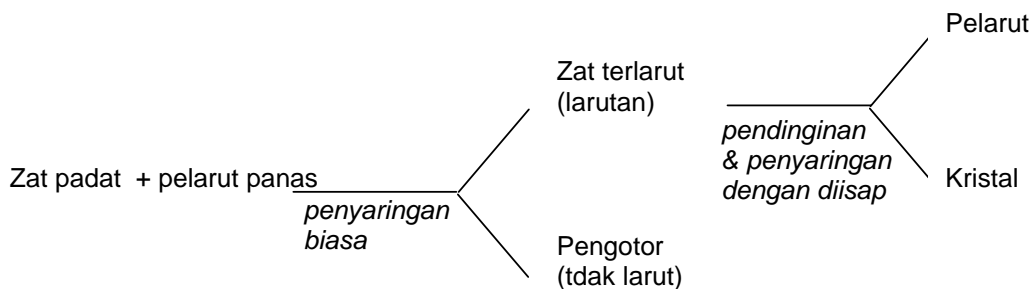
- Zat padatnya mempunyai kelarutan yang tinggi (larut baik) dalam suhu didih pelarutnya.
- Titik didih pelarut tidak melebihi titik leleh zat padat yang akan direkristalisasi.
- Zat pengotor yang tak diinginkan harus sangat larut dalam pelarut pada suhu kamar atau tidak larut dalam pelarut panas.
- Pelarut harus cukup volatile (mudah menguap) sehingga mudah untuk dihilangkan setelah zat padat yang diinginkan telah terkristalisasi.

Jika data kelarutan tidak diperoleh dalam literatur, harus dilakukan penentuan kelarutan zat padat tersebut dalam sejumlah pelarut, dengan cara mengurut kepolaran pelarut-pelarut tersebut. Urutan kepolaran (titik didih, dalam °C) beberapa pelarut :

air (100) > metanol (65) > etanol (78) > aseton (56) > metilen klorida (40) > etileter (35) > kloroform (61) > benzena (80) > CCl₄ (76) > ligroin (90-115) > heksana (68) > petroleum eter (35-60) > pentana (36).

D. Cara Rekristalisasi

Secara umum, rekristalisasi dilakukan sesuai dengan tahapan berikut ini:



Apabila larutan yang akan dikristalkan ternyata *berwarna*, padahal kita tahu zat padatnya tak berwarna, maka kedalam larutan panas sebelum disaring ditambahkan *norit* (arang halus) atau *arang aktif*. Tidak semua zat warna dapat diserap arang dengan baik. Zat warna yang tidak terserap ini akan tetap tinggal dalam induk lindi tetapi akan hilang pada waktu pencucian dan penyaringan. Penggunaan norit ini tidak boleh diulang apabila larutannya masih berwarna. Penggunaan norit jangan berlebihan sebab bisa menyerap senyawanya.

Pembentukan kristal biasanya memerlukan waktu induksi yang berkisar beberapa menit sampai satu jam. Kadang-kadang didapati suatu keadaan yang disebut lewat jenuh (*supersaturation*), dimana kristal-kristal baru mau keluar bila dipancing dengan sebutir kristal murni. Keadaan ini kadang-kadang sangat menguntungkan dalam pemisahan campuran dua atau lebih zat yang mempunyai kelarutan yang sama dalam suatu pelarut tertentu dan jumlah komponen komponen campuran berbeda banyak satu dari yang lain. Agar pemisahan dapat dilakukan, maka keadaan lewat jenuh jangan dianggu, yaitu dengan menghindarkan pengadukan dan goncangan berlebihan ataupun pendinginan yang terlalu cepat.

Kekuatan melarutkan suatu pelarut, pada umumnya bertambah dengan bertambahnya titik didih. Umpamanya etanol dapat melarutkan dua kali lebih banyak dari pada metanol. Kadang-kadang diperlukan pasangan/campuran pelarut. Dua pelarut yang dapat bercampur satu sama lain, dengan kemampuan melarutkan yang berbeda, adalah pasangan pelarut yang sangat berguna. Di bawah ini diberikan beberapa pasangan pelarut yang sering digunakan: *metanol-air, etanol-air, asam asetat-air, aseton-air, eter-aseton, eter-metanol, eter-petroleum eter, benzen-ligroin, metilklorida - metanol*.

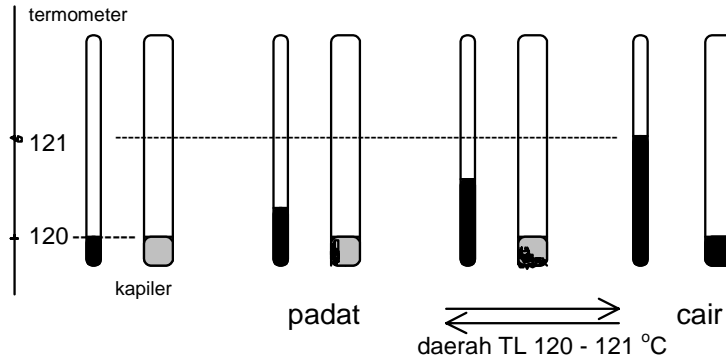
Bila tes kelarutan dilakukan terhadap sekitar 10 mg cuplikan yang akan dikristalkan di dalam 2 pelarut (A dan B) menunjukkan bahwa zat tersebut segera larut dalam pelarut A dalam suhu kamar, tetapi tidak larut dalam pelarut B dalam keadaan panas, maka pasangan pelarut tersebut dapat digunakan untuk rekristalisasi. Caranya yaitu dengan melarutkan cuplikan dalam pelarut B panas, kemudian ditambahkan tetes demi tetes pelarut A pada kondisi yang sama sampai tepat jenuh (ditandai dengan kekeruhan yang bersifat permanen walaupun dipanaskan). Selanjutnya, tambahkan beberapa tetes pelarut A panas sampai terbentuk larutan jernih, lalu disaring dalam keadaan panas dan filtratnya didinginkan untuk pembentukan kristal.

E. Titik leleh dan cara penentuannya

Ketika suatu zat padat dipanaskan, maka zat padat akan meleleh, dengan kata lain, pada suhu tertentu zat padat mulai meleleh dan dengan kenaikan sedikit suhu semua zat padat akan berubah fasa menjadi cair. Suatu zat padat mempunyai molekul-molekul dalam bentuk kisi yang teratur, dan diikat oleh gaya-gaya gravitasi dan elektrostatik. Bila zat tersebut dipanaskan, energi kinetik dari molekul-molekul tersebut akan naik. Hal ini akan mengakibatkan molekul bergetar, yang akhirnya pada suatu suhu tertentu ikatan-ikatan molekul tersebut akan terlepas, maka *zat padat akan meleleh*. Titik leleh (sebenarnya trayek titik leleh) adalah suhu yang teramati ketika zat padat mulai meleleh sampai semua partikel berubah menjadi cair. Contoh: gula sukrosa memiliki titik leleh 185°-186°C. Ini berarti, sejumlah kecil sample sukrosa akan mulai meleleh pada 185°C dan semua kristal menjadi cair pada 186°C.

Titik leleh senyawa murni adalah suhu dimana fasa padat dan fasa cair senyawa tersebut, berada dalam kesetimbangan pada tekanan 1 atm. Kalor diperlukan untuk transisi dari bentuk kristal, pemecahan kisi kristal, sampai semua berbentuk cair. Proses pelelehan ini dalam kesetimbangan atau

reversibel. Untuk melewati proses ini memerlukan waktu dan sedikit perubahan suhu. Makin murni senyawa tersebut, *trayek (range) suhu lelehnya makin sempit*, biasanya tidak lebih dari 1 derajat. Adanya zat asing di dalam suatu kisi akan mengganggu struktur kristal keseluruhannya, dan akan memperlemah ikatan-ikatan di dalamnya. Akibatnya titik leleh senyawa (tidak murni) ini akan lebih rendah dari senyawa murninya, dan yang paling penting adalah trayek lelehnya yang makin lebar.

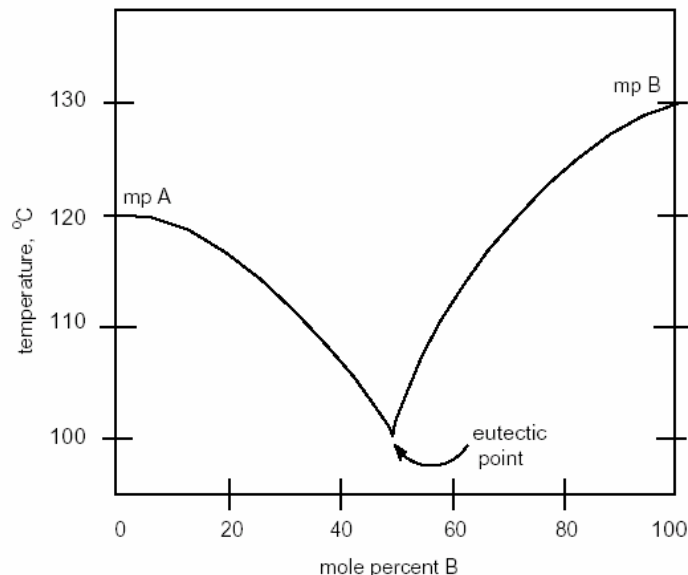


Gambar 1. Proses pelelehan sampel dalam alat pengukur titik leleh

Penentuan titik leleh suatu senyawa murni ditentukan dari pengamatan trayek titik lelehnya, dimulai saat terjadinya pelelehan (sedikit), transisi padat-cair, sampai seluruh kristal mencair. Hal ini dilakukan terhadap sedikit kristal (yang sudah digerus halus) yang diletakkan dalam ujung bawah pipa gelas kapiler, lalu dipanaskan secara merata dan perlahan di sekitar kapiler ini. Pengukuran suhu harus tepat di tempat zat tersebut meleleh.

Titik Leleh Campuran: Pengaruh Zat Pengotor

Penentuan titik leleh dapat merupakan cara yang baik untuk mengetahui kemurnian suatu sample. Suatu senyawa murni biasanya memiliki titik leleh yang tajam, yaitu trayek titik lelehnya sempit yaitu 2° atau kurang. Adanya zat pengotor dalam sample memiliki 2 pengaruh terhadap pengukuran titik leleh: (a) suhu titik leleh lebih rendah; dan (b) melebarnya trayek titik leleh ($> 3^{\circ}\text{C}$). Nilai dan trayek titik leleh yang teramati, apabila dibandingkan dengan senyawa murni, merupakan informasi tentang indikasi kemurnian suatu sample. Jika suatu sample mengandung campuran 2 senyawa atau lebih, setiap komponen dalam campuran akan menurunkan titik leleh komponen lainnya (mengikuti hukum Raoult untuk campuran ideal), sehingga titik leleh sample akan lebih rendah dan trayeknya lebih lebar daripada titik leleh masing-masing komponen. Fenomena ini diilustrasikan dalam diagram komposisi titik leleh untuk campuran dua komponen (gambar 2).

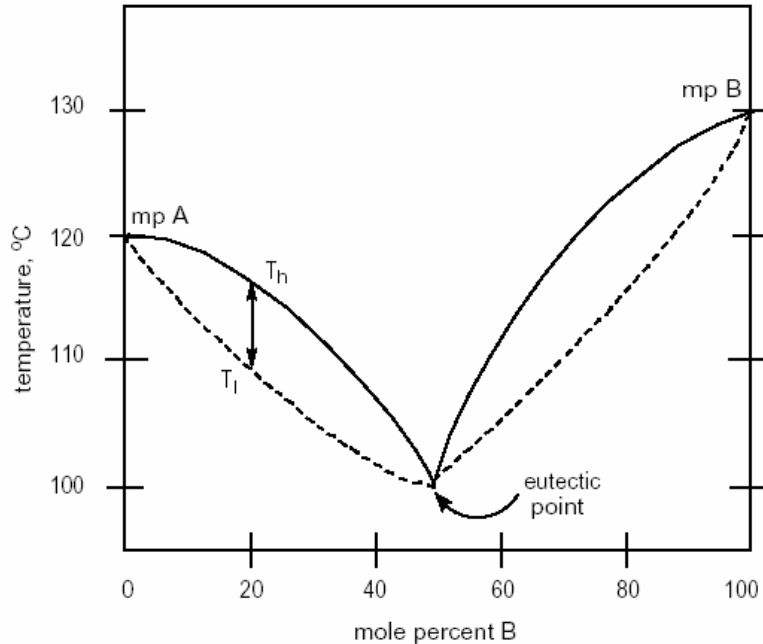


Gambar 2. Diagram titik leleh untuk campuran dua komponen

Berdasarkan diagram di atas, senyawa A memiliki titik leleh 120°C . Jika sejumlah kecil senyawa B tercampur dengan sample murni senyawa A, maka senyawa B bertindak sebagai zat pengotor dalam sample dan akan menurunkan titik leleh menjadi di bawah 120°C . Semakin banyak komponen B yang ditambahkan ke dalam sample, titik lelehnya semakin menurun. Kurva titik leleh akan mencapai suatu titik leleh minimum (pada suhu sekitar 100°C , lihat gambar 2) untuk campuran biner. Titik leleh minimum untuk system ini disebut eutectic point/titik eutektik. Titik eutektik ini merupakan titik leleh untuk kombinasi

spesifik antara senyawa A dan B dalam campuran yang akan meleleh secara bersamaan. Komposisi pada titik eutektik ini tidak selalu terdiri dari campuran 50:50 antara dua komponen, karena komposisi ini bergantung kepada perilaku pelelehan masing-masing komponen dalam campuran. Ketika konsentrasi senyawa B semakin banyak dan melewati komposisi eutektik, maka senyawa A sekarang bertindak sebagai zat pengotor. Ketika konsentrasi komponen A dalam campuran menjadi nol, sample hanya mengandung komponen B dan akan meleleh dengan tajam pada 130°C, yang merupakan titik leleh senyawa B.

Pengaruh kedua akibat adanya zat pengotor adalah melebarnya trayek titik leleh. Pada diagram titik leleh berikut (gambar 3), kurva dengan garis putus-putus menunjukkan suhu pada saat titik leleh pertama kali teramati untuk suatu campuran senyawa A dan B, sedangkan kurva dengan garis tebal menunjukkan suhu ketika semua sample telah meleleh dengan sempurna.



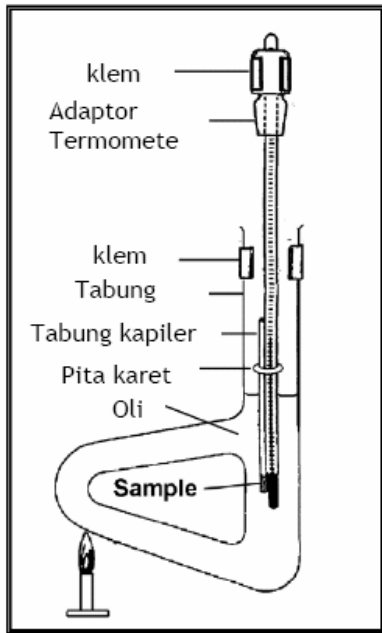
Gambar 3. Diagram fasa titik leleh untuk campuran dua komponen

Berdasarkan diagram tersebut, suatu sample yang mengandung 80% mol A dan 20% mol B akan terlihat mulai meleleh pada 109°C (T_l) dan akan meleleh semuanya pada 116°C (T_h). Diagram ini menunjukkan adanya trayek titik leleh yang lebar ($T_h - T_l$), yaitu sekitar 7°C, sehingga sample ini dikatakan bukan suatu senyawa murni. Hanya sample yang mengandung senyawa murni A, senyawa murni B, atau campuran yang mengandung eutektik antara komponen A dan B yang akan memberikan trayek titik leleh yang sempit dan tajam.

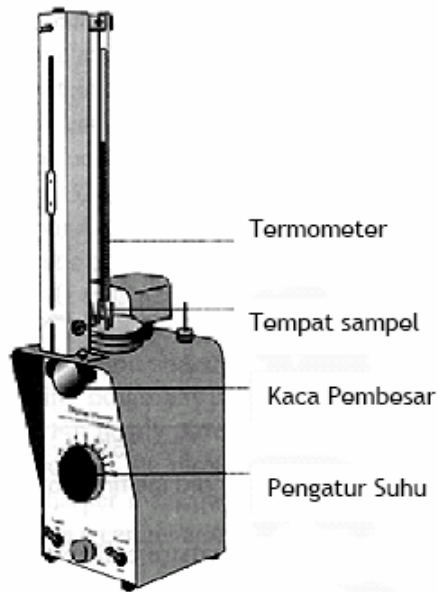
Cara Penentuan Titik Leleh

Sejumlah kecil kristal ditempatkan dalam kaca erloji. Gerus sebagian sampai sehalus mungkin. Ambil tabung kapiler (kaca) yang ujung satunya tertutup. Balikkan ujung yang terbuka, lalu tekan-tekan kedalam serbuk kristal sampai serbuk masuk ke dalam tabung kapiler. Balikkan lagi tabung dan ketuk-ketuk sampai serbuk kristal bisa turun ke dasar kapiler. Ulangi pengambilan dengan cara di atas sampai serbuk yang ada di kapiler tingginya sekitar 0,5 cm. Pasang kapiler ini di tempat atau alat penentuan titik leleh, alat Thiele atau melting-block. *Lihat gambar dan pelajari semua alat dan teknik-teknik penentuan titik leleh dengan seksama.* Pemanasan harus dilakukan dengan api kecil (elektrik) agar naiknya suhu kelihatan berjalan secara perlahan. Perhatikan dan catat suhu saat dimana kristal dalam pipa kapiler mulai ada yang leleh sampai persis semuanya meleleh (=trayek pelelehan).

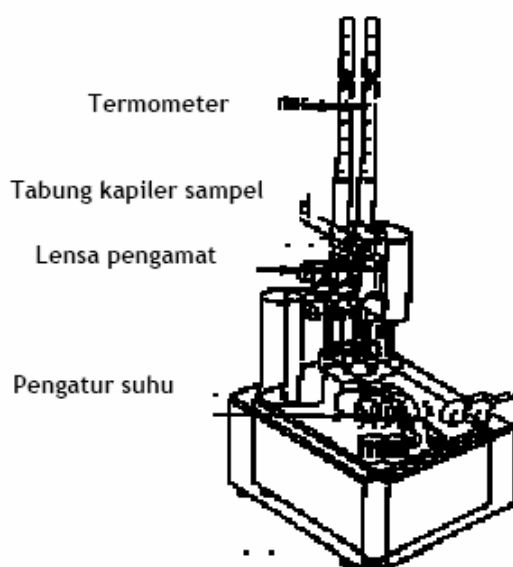
Peralatan untuk menentukan titik leleh, didasarkan kepada besarnya titik leleh atau interval leleh zat padat. Alat Thiele (Gambar 4) digunakan untuk titik leleh 25-180 °C dengan menggunakan minyak parafin atau oli sebagai pemanas. Alat Thomas-Hoover (Gambar 5) untuk titik leleh 25-300 °C menggunakan silikon oli. Alat Mel-Temp (Gambar 7) untuk titik leleh 25-400 °C menggunakan melting-block. Alat Fisher-Johns (Gambar 6) untuk titik leleh 25-300 °C menggunakan heating-block (elektrik) dan kaca objek untuk menyimpan zatnya. Yang banyak digunakan di lab adalah alat Thiele dan melting-block yang dipanaskan dengan bunsen kecil. Perhatikan gambar terlampir, dan pelajari cara menggunakannya.



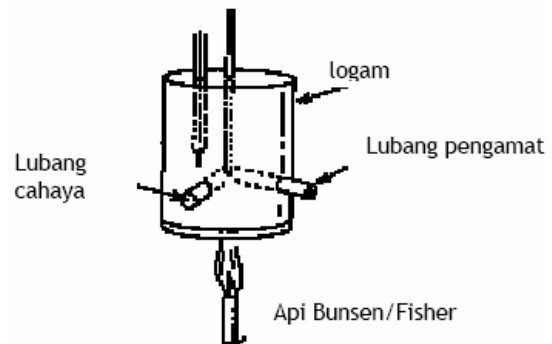
Gambar 4 Alat Thiele



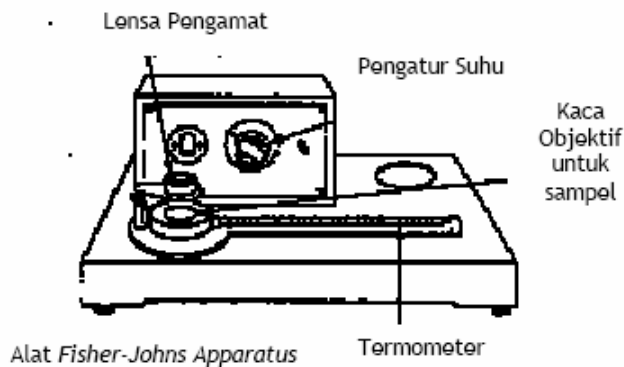
Gambar 5 Thomas-Hoover *Apparatus*



Gambar 6 Melt-Temp Apparatus



Gambar 7 Alat *Melting Block*



Gambar 8 Alat *Fisher-Johns Apparatus*

Sublimasi

Sublimasi zat padat adalah analog dengan proses distilasi dimana zat padat berubah langsung menjadi gasnya tanpa melalui fasa cair, kemudian terkondensasi menjadi padatan. Jadi sublimasi termasuk dalam cara pemisahan dan sekaligus pemurnian zat padat. Untuk bisa menyublim, suatu zat padat harus mempunyai tekanan uap relatif tinggi pada suhu dibawah titik lelehnya. Diperlukan zat padat 1 - 2 gram. Sublimasi bisa dilakukan lebih efektif lagi bila dilakukan pada tekanan vakuum.

II. Peralatan dan zat

Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan

III. Cara kerja

A. Kalibrasi termometer

Mengkalibrasi titik skala 100 termometer dilakukan sebagai berikut: isikan ke dalam tabung reaksi besar 10 mL aquades, masukkan sedikit batu didih. Klem tabung tersebut tegak lurus, panaskan perlahan sampai mendidih. Posisikan termometer pada uap di atas permukaan air yang mendidih tersebut. Untuk menentukan titik didih yang sebenarnya dari air, harus diperiksa tekanan barometer.

B. Kristalisasi Asam Benzoat dalam air

Timbang 2 g asam benzoat kotor, masukkan dalam gelas kimia 100 mL, lalu masukkan sedikit demi sedikit sambil diaduk pelarut (air) dalam keadaan panas sampai asam benzoat tepat larut. Setelah semua senyawa larut, tambahkan sedikit berlebih beberapa mL pelarut panas. Didihkan campuran ini diatas kasa asbes dengan menggunakan pembakar bunsen (api jangan terlalu besar). Kepada campuran panas tambahkan sedikit demi sedikit, hati-hati, sambil diaduk dengan kaca pengaduk, sekitar 0,5 gram karbon (charcoal) atau norit untuk menghilangkan warna. Didihkan beberapa saat supaya penyerapan warna lebih sempurna. Siapkan corong penyaring kaca tangkai pendek, lengkapi dengan kertas saring lipat (*lihat gambar dan pelajari cara membuatnya!*). Pasang labu erlenmeyer bersih untuk menampung filtrat panas. Dalam keadaan panas, tuangkan larutan ke dalam/atas corong secepat mungkin (jangan sampai dingin, ?). Jika larutan menjadi dingin dan mengkristal, ulangi pemanasan di atas kasa, dan ulangi penyaringan, sampai semua larutan tersaring. Biarkan filtrat dingin dengan penurunan suhu secara perlahan (diudara terbuka) dan jangan diganggu atau diguncang. Jika sudah lama belum terbentuk kristal, bisa didinginkan erlenmeyer disiram di bawah curahan air kran atau direndam dalam air es. Bila di dalam air es belum juga terbentuk kristal berarti larutannya kurang jenuh, maka jenuhkan dengan cara penguapan sebagian pelarutnya. Jika semua kristal sudah terbentuk dan terpisah, lakukan penyaringan kristal dengan menggunakan corong Buchner yang dilengkapi dengan peralatan isap (*suction*). *Lihat gambar dan pelajari cara menggunakan penyaringan Buchner dengan suction. Ingat, kertas saring yang digunakan harus tepat seukuran corong Buchner, tepat menutup lubang (?)*. Cuci kristal dalam corong Buchner dengan sedikit pelarut dingin, satu sampai dua kali. Tekan kristal dengan spatula, sekering mungkin. Tebarkan kristal diatas kertas saring lebar (kering), tekan sekering mungkin. Timbang kristal kering dan tentukan titik leleh dengan menggunakan cara kapiler (Thiele atau melting block). Hitung perolehan kembali asetanilda murni. Jika trayek leleh masih lebar (lebih dari 1 derajat), ulangi rekristalisasi.

B. Sublimasi

Tempatkan dalam cawan porselen sekitar 1 g serbuk kamper kotor. Pasang cawan di atas klem bundar yang cocok (lihat dan pelajari gambar !). Pasang diatas cawan kasa asbes yang bersih dan dengan cara diklem pasang corong gelas yang telah disumbat glaswool diatas asbes tersebut. Lakukan pemanasan langsung dengan api kecil. Kumpulkan kristal yang menempel di asbes, timbang dan tentukan titik lelehnya.

IV. Tugas Pendahuluan (Pre-Lab)

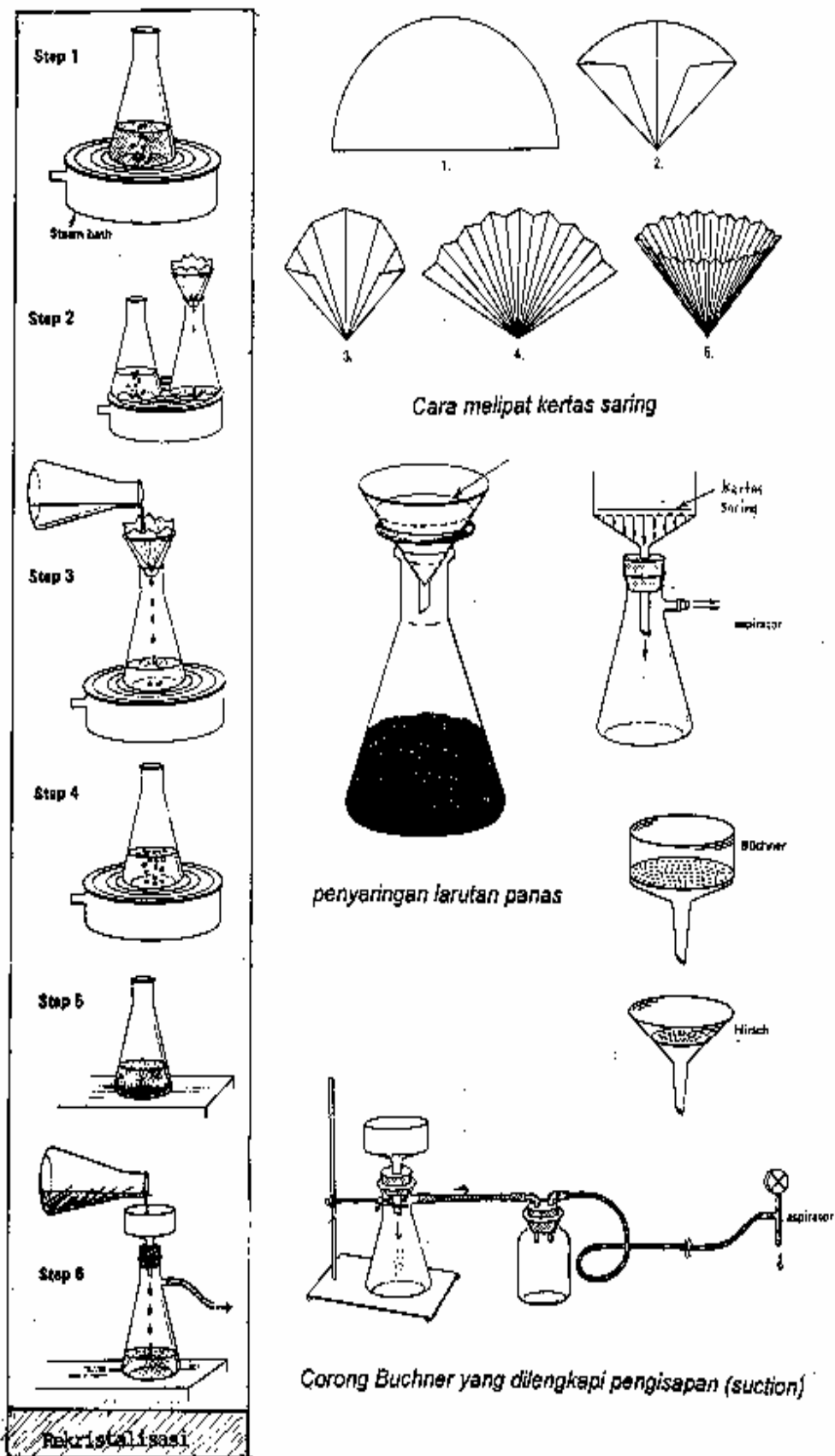
1. Sifat-sifat apakah yang harus dipunyai oleh suatu pelarut agar dapat digunakan untuk rekristalisasi suatu senyawa organik tertentu
2. Sebutkan minimal lima tahap yang harus dilakukan dalam pengerjaan rekristalisasi.
3. Jelaskan prinsip dasar rekristalisasi.
4. Carilah 5 pasangan pelarut yang biasa digunakan untuk rekristalisasi dalam 2 pelarut (pasangan pelarut), lalu tuliskan pula data fisik dan sifat-sifat pelarut tersebut dalam suatu tabel!

Pustaka

- Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K., *Microscale Organic Laboratory*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1994, p.90 - 96; 132 - 141
- Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., *Experiments and Techniques in Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992, p. 43 - 46; 5; 387 - 395

Williamson, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 3rd edition, Boston, 1999, p. 122 -126; 39 - 65

Cara Rekristalisasi Sampel Zat Padat



Percobaan - 03

PEMISAHAN SENYAWA ORGANIK

Ekstraksi: Isolasi Kafein dari Teh dan Uji Alkaloid

Sasaran Percobaan

Pada akhir percobaan diharapkan mahasiswa dapat menjelaskan konsep dan jenis ekstraksi, yaitu ekstraksi padat-cair, cair-cair dan asam-basa, serta terampil dalam melakukan teknik-teknik tersebut. Selain itu juga, mahasiswa diharapkan dapat menjelaskan tujuan penggambaran dan pengeringan larutan.

I. Pendahuluan

Kelarutan senyawa dalam suatu pelarut dinyatakan sebagai *jumlah gram zat terlarut dalam 100 mL pelarut pada 25 °C*. Senyawa akan larut dalam suatu pelarut jika kekuatan atraktif antara kedua molekul (zat terlarut dan pelarut) adalah sesuai atau disukai. Yang polar larut dalam pelarut polar, dan sebaliknya. Jadi sifat *kepolaran* senyawa, zat terlarut maupun pelarut, merupakan dasar paling penting dalam proses pelarutan. Kepolaran ditentukan oleh perbedaan keelektronegatifan unsur-unsurnya. Senyawa non-polar terjadi karena perbedaan keelektronegatifannya kecil atau sama, misalnya C-C, C-H; sedangkan senyawa polar terdapat perbedaan keelektronegatifan besar seperti pada C-O, C-N, C-X. Demikian pula diantara molekul yang mengandung O-H atau N-H akan terjadi *ikatan hidrogen* (antar molekul) sangat menentukan kelarutan.

Ekstraksi adalah metoda pemisahan yang melibatkan proses pemindahan satu atau lebih senyawa dari satu fasa ke fasa lain dan didasarkan kepada prinsip kelarutan. Jika kedua fasa tersebut adalah zat cair yang tidak saling bercampur, disebut *ekstraksi cair-cair*. Dalam sistem ini satu atau lebih senyawa berpartisipasi di antara kedua pelarut, yaitu sebagian kecil senyawa akan berada dalam salah satu pelarut, dan sebagian besar lainnya akan berada dalam pelarut yang kedua. Partisi adalah keadaan kesetimbangan. Keberhasilan pemisahan sangat tergantung pada perbedaan kelarutan senyawa tersebut dalam kedua pelarut. Secara umum prinsip pemisahannya adalah senyawa tersebut kurang larut dalam pelarut yang satu dan sangat larut di pelarut lainnya. Air banyak dipakai dalam sistem ekstraksi cair-cair senyawa organik, karena banyak senyawa organik yang bersifat ion atau sangat polar yang cukup larut dalam air. Pelarut lainnya adalah pelarut organik yang tidak bercampur dengan air (yaitu bukan dari golongan alkohol dan aseton). Dalam sistem ekstraksi ini akan dihasilkan dua fasa yaitu fasa air (aqueous) dan fasa organik. Selain syarat kelarutan yang harus berbeda jauh perbedaannya di kedua pelarut tersebut, juga syarat lain adalah pelarut organik harus mempunyai titik didih jauh lebih rendah dari senyawa terekstraksi (biasanya dibawah 100 °C), tidak mahal dan tidak bersifat racun.

Dasar metoda ekstraksi cair-cair adalah distribusi senyawa diantara dua fasa cair yang berada dalam keadaan kesetimbangan. Perbandingan konsentrasi di kedua fasa cair disebut *koefisien distribusi*, *K*, yaitu $K = C_a/C_b$. Perpindahan senyawa terlarut dari satu fasa ke fasa lain akhirnya mencapai keadaan setimbang (pada suhu tertentu), maka *K* bisa ditentukan. *Efisiensi proses ekstraksi ini tergantung pada jumlah ekstraksi dilakukan, bukan volume pelarut*. Hal ini dinyatakan dengan perhitungan konsentrasi zat terlarut :

$$C_n = C_o [KV_1/(KV_1+V_2)]^n$$

dimana C_o adalah konstrensi semula, V_1 volume semula, *K* koefisien distribusi dan V_2 volume pengekstrak. Dengan persamaan ini kelihatan akan lebih efektif *n* kali ekstraksi dari pada satu kali ekstraksi (buktikan!). Lebih baik dilakukan beberapa kali ekstraksi dari pada satu kali dengan jumlah volume yang sama.

Tabel 1 Beberapa pelarut yang biasa digunakan dalam ekstraksi

Jenis Pelarut Nama & Struktur	Titik Didih, °C	Kerapatan (g/mL)	Sifat dan penggunaannya
Air, H ₂ O	100	1,000	Sangat luas, polar, ionik
Dietil eter, C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	35	0,714	Sangat luas, mudah terbakar
Heksan, C ₆ H ₁₂	61	0,659	Hidrokarbon/nonpolar, terbakar
Benzen, C ₆ H ₆	80	0,879	Aromatik, mudah terbakar, racun
Toluen, C ₆ H ₅ CH ₃	111	0,867	Seperti benzen
Pentan, C ₅ H ₁₂	36	0,626	Non polar, mudah terbakar
Metanol, CH ₃ OH	65		Mudah terbakar, racun
Kloroform, CHCl ₃	61	1,492	Sangat polar
Metilen klorida, CH ₂ Cl ₂	41	1,335	Polar, beracun
Karbontetraklorida, CCl ₄	77	1,594	Hidrokarbon, non polar, racun

Ekstraksi asam-basa, adalah termasuk jenis ekstraksi yang didasarkan pada sifat asam dan basa senyawa organik, disamping kelarutannya. Senyawa asam atau basa organik direaksikan dengan basa atau asam sehingga membentuk garamnya. Garam ini tidak larut dalam pelarut organik (non polar) tetapi larut baik dalam air. Ekstraksi basa, dikembangkan untuk isolasi kopalen asam organik dari campurannya, juga kovalen basa organik (alkaloid) yang diekstraksi dengan asam mineral dengan cara titrasi.

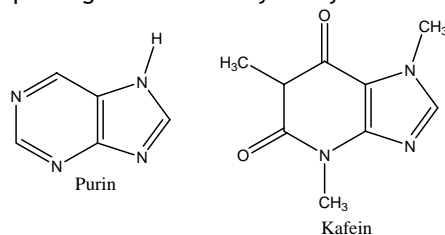
Ekstraksi padat-cair, adalah juga termasuk cara ekstraksi yang lazim disebut *ekstraksi pelarut*, dimana zat yang akan diekstraksi (biasanya zat padat) terdapat dalam fasa padat. Cara ini banyak digunakan dalam isolasi senyawa organik (padat) dari bahan alam. Efisiensi ekstraksi padat cair ini ditentukan oleh besarnya ukuran partikel zat padat yang mengandung zat organik, dan banyaknya kontak dengan pelarut. Maka dari itu dalam praktek isolasi bahan alam harus menggunakan peralatan *ekstraksi kontinu* yang biasa disebut *soxhlet*.

Penyaringan dan corong pisah. *Corong pisah* adalah alat untuk melakukan ekstraksi cair-cair, yaitu proses pengocokan sistem dua pelarut, agar supaya proses partisi bisa berjalan lebih cepat. Setelah dibiarkan beberapa lama sampai kedua pelarut terpisah dengan baik, baru dilakukan pemisahan salah satu pelarut. Identifikasi pelarut bagian *atas* dan *bawah*, ditentukan atas dasar perbedaan *kerapatannya* (g/mL). *Kerapatan yang besar ada dibagian bawah*. Proses *penyaringan*, merupakan bagian penting dalam pemisahan zat padat dari larutan atau zat cair. Dilakukan dengan menggunakan kertas saring yang dipasang dalam corong. Ada dua macam cara penyaringan yaitu penyaringan gaya berat (biasa) dan penyaringan dengan pengisapan (*suction*). *Penyaringan biasa*, digunakan untuk mengumpulkan cairan dari zat padat yang tak larut. Kertas saring yang digunakan adalah jenis lipat (*fluted*). Penyaringan cara ini sering dilakukan pada kondisi suhu panas (*penyaringan panas*), misalnya untuk memisahkan karbon aktif setelah proses penghilangan warna larutan (*decolorizing*). Cara penyaringan lain adalah *penyaringan dengan pengisapan (suction)*, yaitu cara penyaringan yang memerlukan kecepatan dan kuat dan digunakan untuk memisahkan padatan kristal dari cairannya dalam rekristalisasi. Pengisapan dilakukan dengan menggunakan aspirator-air atau pompa vakum dengan desain khusus. Dan corongnya yang digunakan adalah *corong Buchner* atau *corong Hirsch*. Untuk jelasnya, cara-cara penyaringan dan penggunaan corong pisah, bisa dilihat pada gambar lampiran cara menyaring dan ekstraksi.

Pengeringan ekstrak. Ekstraksi yang melibatkan air sebagai pelarut, umumnya air akan sedikit terlarut dalam sejumlah pelarut organik seperti kloroform, benzen dan eter. Air ini harus dikeluarkan sebelum dilakukan destilasi pelarut. Ada dua tahap pengeringan, pertama ekstrak ditambahkan larutan jenuh natrium klorida (garam dapur) sejumlah volume yang sama. Garam akan menaikkan polaritas air, berarti menurunkan kelarutannya dalam pelarut organik. Kemudian tambahkan zat pengering garam anorganik anhidrat yang betul-betul kering atau baru. Zat pengering ini adalah anhidrat dari garam berair kristal, yang kapasitasnya sebanding dengan jumlah air kristalnya. Yang umum digunakan adalah $MgSO_4$, Na_2SO_4 dan $CaCl_2$. Magnesium sulfat adalah pengering paling efektif (air kristalnya sampai dengan $7H_2O$) akan tetapi sangat mahal. Kalsium klorida lebih murah, akan tetapi sering membentuk kompleks dengan beberapa senyawa organik yang mengandung oksigen (misalnya etanol).

Kafein

Kafein adalah senyawa yang termasuk dalam golongan *alkaloid*. Alkaloid adalah senyawa yang mengandung atom nitrogen dalam strukturnya dan banyak ditemukan dalam tanaman. Senyawa alkaloid umumnya memiliki rasa pahit dan seringkali memiliki sifat fisiologis aktif bagi manusia. Beberapa senyawa yang termasuk alkaloid dan sering Anda dengar di antaranya: nikotin, morfin, striknin dan kokain. Senyawa ini di dalam tumbuhan peranannya bisa bermacam-macam, di antaranya sebagai pestisida, misalnya nikotin dalam tembakau bisa digunakan sebagai insektisida. Struktur kafein (gambar 1) terbangun dari system cincin purin, yang secara biologis penting dan di antaranya banyak ditemukan dalam asam nukleat.



Gambar 1. Struktur Kafein

Kafein dapat dicerna oleh manusia. Tabel 2 menunjukkan beberapa sampel yang mengandung kafein. Kafein bertindak sebagai stimulant, yang dapat menstimulasi kerja jantung, pernafasan, system syaraf pusat dan sebagai diuretik. Kafein dapat menyebabkan kegelisahan, insomnia dan sakit kepala dan secara fisik bersifat sebagai candu. Seseorang yang meminum 4 cangkir kopi per hari dapat mengalami sakit kepala, insomnia dan kemungkinan *nausea*.

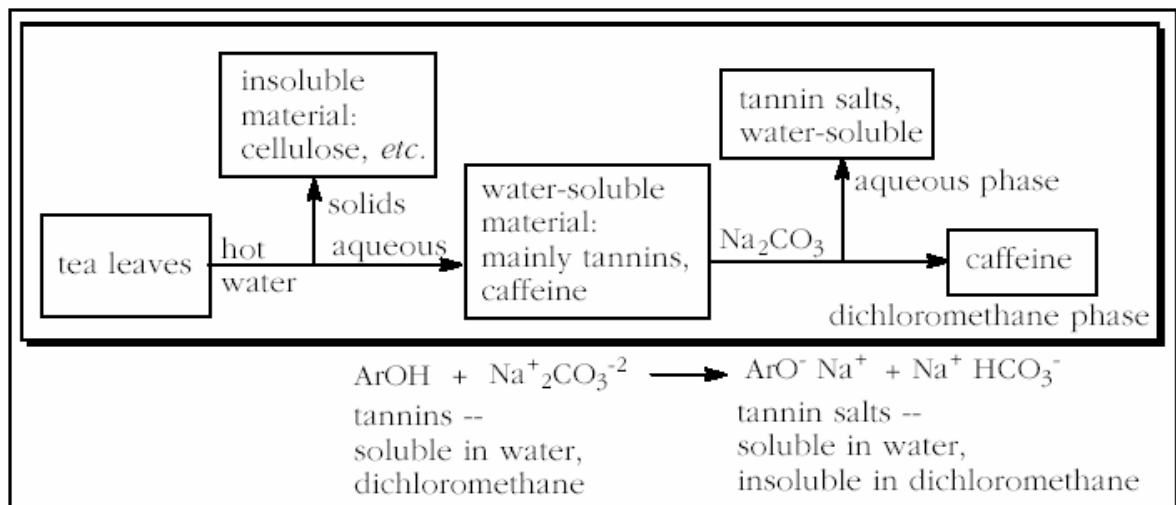
Kafein cukup banyak terkandung dalam teh. Teh telah dikonsumsi sebagai minuman selama hamper 2000 tahun, dimulai di Cina. Minuman ini dibuat dengan menyeduh daun dan kuncup muda pohon teh, *Camellia sinensis*, di dalam air panas. Sekarang, terdapat dua varietas utama pohon teh yang digunakan, yaitu pohon teh Cina berdaun kecil (*C. sinensis sinensis*) dan pohon teh Assam berdaun lebar (*C. sinensis assamica*). Hibrid dari kedua varietas ini juga elah dibudidayakan. Daun teh bisa difermentasi ataupun tanpa fermentasi sebelum digunakan. Daun teh yang difermentasi sering disebut teh hitam, sedangkan daun teh yang tidak difermentasi disebut teh hijau, dan dauh teh yang difermentasi sebagian disebut teh

oolong. Daun teh sebagian besar mengandung *selulosa*, suatu polimer dari *glukosa* (monomer dari selulosa, disebut monosakarida) yang tak larut dalam air. Selulosa di dalam tumbuhan berfungsi hampir sama dengan serat protein dalam hewan, yaitu sebagai material pembangun struktur tanaman. Di samping selulosa, di dalam daun teh terdapat beberapa senyawa lain, termasuk kafein, tannin (senyawa fenolik, yaitu senyawa yang memiliki suatu gugus -OH yang terikat pada cincin aromatik) dan sejumlah kecil klorofil.

Tabel 2 Kandungan Kafein dalam beberapa sampel

Kopi	80 - 125 mg per cangkir
Kopi, <i>decaf</i>	2 -4 mg per cangkir
Teh	30 - 75 mg per cangkir
Kokoa	5 - 40 mg per cangkir
Susu coklat	6 mg per ons
Coklat kue	35 mg per ons
Coca-Cola	46 mg per 12 ons
Excedrin, <i>extra strength</i>	65 mg per tablet
No-Doz	100 mg per tablet

Tujuan dari percobaan ini di antaranya adalah untuk mengekstrak material yang larut air di dalam daun teh ke dalam air panas. [Kelarutan kafein dalam air adalah 22 mg/mL pada 25°C; 180 mg/mL pada 80°C, dan 670 mg/mL pada 100°C]. Kemudian larutan panas dibiarkan dingin dan kafein diekstraksi dari air dengan diklorometana (metilen klorida), yang merupakan pelarut organik yang tak larut air. Karena kelarutan kafein dalam diklorometana lebih baik (140 mg/mL) daripada dalam air (22 mg/mL), maka kafein larut dengan mudah di dalam diklorometana. Namun, tannin juga sedikit larut dalam diklorometana, padahal kafein yang diekstraksi sebaiknya dapat dipisahkan dari kandungan tannin, jadi tannin harus tetap berada dalam fasa air. Oleh karena tannin merupakan senyawa fenolik yang bersifat cukup asam, maka senyawa ini dapat diubah dulu menjadi garam (deprotonasi gugus -OH) menggunakan natrium karbonat, sehingga tannin berubah menjadi anion fenolik yang tidak larut dalam diklorometana, tetapi larut di dalam air. Namun ada kekurangan dari pengubahan tannin menjadi garamnya, yaitu garam tannin ini berfungsi sebagai *surfaktan anion* yang menyebabkan material lain dalam sampel seperti minyak dan diklorometana dapat membentuk emulsi dengan air. Agar dapat memisahkan fasa air dari fasa diklorometana (fasa organik), maka proses pembentukan emulsi ini bisa dicegah dengan *tidak mengguncangkan corong pisah dengan terlalu kuat!* Diagram alir berikut menunjukkan proses ekstraksi padat-cair kafein dari daun teh.



Gambar 2. Diagram alir proses ekstraksi padat-cair kafein dari daun teh

II. Peralatan dan Zat

Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan

III. Cara kerja

A. Ekstraksi padat/cair: ekstraksi kafein dari teh

Masukkan 25 g daun teh kering (atau 10 kantong teh celup) dan 20 g natrium karbonat ke dalam labu erlenmeyer 250 mL, lalu tambahkan 225 mL air mendidih. Biarkan campuran selama 7 menit, kemudian dekantasi campuran reaksi ke dalam labu erlenmeyer lain. Ke dalam daun teh/kantong teh tambahkan lagi 50 mL air panas lalu segera dekantasi ekstrak teh dan gabungkan dengan ekstrak teh sebelumnya. Untuk mengekstrak sisa kafein yang mungkin ada, didihkan air berisi daun teh/kantong teh selama 20 menit, lalu dekantasi ekstraknya. Dinginkan ekstrak teh hingga suhu kamar, lalu lakukan ekstraksi di dalam corong pisah dengan penambahan 30 mL diklorometana. Kocok corong pisah secara perlahan selama 5 menit (supaya tidak terbentuk emulsi), sambil membuka keran corong pisah untuk

mengeluarkan tekanan udara/gas dari dalam corong pisah Ulangi ekstraksi dengan menambahkan 30 mL diklorometana ke dalam corong pisah. Gabungkan ekstrak diklorometana dan semua fraksi yang berwujud emulsi di dalam labu erlenmeyer 125 mL (atau 250 mL kalau tidak ada), lalu tambahkan kalsium klorida anhidrat ke dalam gabungan ekstrak dan emulsi, sambil diaduk/digoyang selama 10 menit. Secara hati-hati, dekantasi ekstrak diklorometana jangan sampai gumpalan kalsium klorida anhidrat ikut terbawa. Atau Anda dapat menyaring ekstrak diklorometana menggunakan penyaringan biasa. Bilaslah erlenmeyer dan kertas saring dengan 5 mL diklorometana. Gabungkan filtrat dan lakukan distilasi menggunakan penangas air untuk menuapkan diklorometana (hati-hati dalam pemakaian api! Jangan lupa menggunakan batu didih/potongan gabus!). Timbang produk yang terbentuk (akan diperoleh kristal putih kehijauan sebanyak 0,25 g). Lakukan rekristalisasi menggunakan 5 mL aseton panas, lalu pindahkan dengan pipet larutan ini ke dalam labu erlenmeyer kecil, dan dalam keadaan panas, tambahkan ligroin (atau n-heksan) tetes demi tetes sampai terbentuk kekeruhan. Dinginkan perlahan labu erlenmeyer sampai dengan suhu kamar. Kristal yang terbentuk disaring dengan penyaringan isap (vakum). Cuci kristal dengan beberapa tetes ligroin (n-heksan) dingin. Lakukan uji titik leleh terhadap kristal kafein.

Perhatian: Simpan kristal kafein hasil ekstraksi padat/cair untuk dilakukan analisis secara kromatografi lapis tipis!

Catatan: proses pemurnian kristal kafein dapat juga dilakukan dengan cara sublimasi. Cobalah Anda lakukan pemurnian sampel kafein di atas dengan cara sublimasi, lalu bandingkan hasil uji titik lelehnya dengan cara rekristalisasi!

B. Uji kromatografi lapis tipis (TLC)

Larutkan sedikit sampel kristal kafein hasil ekstraksi dari daun teh dengan sedikit diklorometana atau kloroform. Kemudian larutan sampel ini ditotolkan di atas pelat TLC sampai nodanya cukup tebal. Lakukan elusi TLC menggunakan eluen etil asetat : metanol = 3 : 1 dan lakukan elusi juga dengan eluen kloroform-metanol = 9 : 1. Lakukan elusi sampai batas atas pelat, keluarkan dan keringkan di udara. Semprot pelat yang telah dikembangkan dengan pereaksi semprot Dragendorff dan setelah itu dipanaskan hingga kering. Adanya alkaloid akan ditunjukkan oleh noda pada pelat yang berwarna jingga. Tentukan R_f masing-masing noda, bandingkan!

C. Uji Alkaloid

Kafein termasuk senyawa alkaloid. Salah satu cara untuk menguji sifat alkaloid adalah dengan uji berikut: Larutkan kristal kafein dalam air. Teteskan 1-2 tetes pereaksi Meyer. Apabila larutan tersebut mengandung alkaloid, maka akan terjadi endapan kuning muda. Ke dalam larutan kafein lainnya masukkan 1-2 tetes pereaksi Dragendorff; pengujian positif akan ditunjukkan dengan terjadinya endapan jingga.

IV. Tugas Pendahuluan (Pre-Lab)

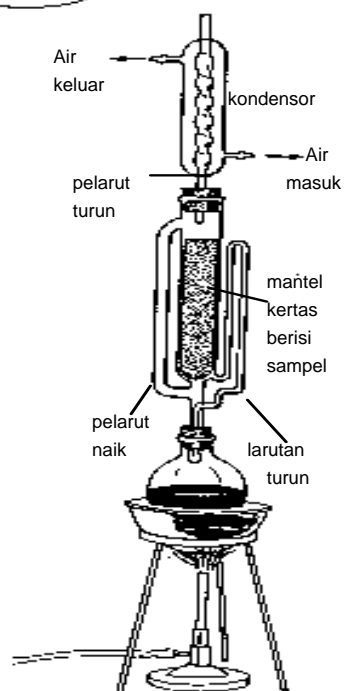
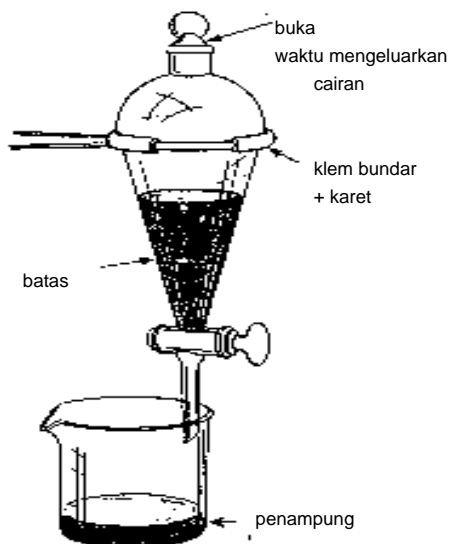
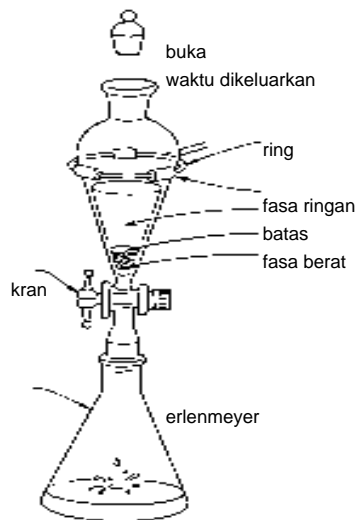
1. Termasuk metoda ekstraksi apa yang digunakan dalam pemisahan asam benzoat dalam toluen yang diekstrak ke fasa air? Jelaskan mengapa cara ini yang dilakukan, dan penjelasan harus didasarkan pada data fisik asam benzoat!
2. Kelarutan kafein dalam air adalah 2,5 g/100 mL pada suhu kamar dan 45 g/100 mL pada 60°C. Kelarutan kafein dalam kloroform adalah 20 g/100 mL pada suhu kamar dan 90 g/100 mL pada suhu 60°C. Pada suhu berapakah fraksi kafein yang terekstrak ke dalam fasa kloroform lebih besar? Tunjukkan perhitungannya!
3. Apakah alkaloid itu? Jelaskan ciri-cirinya dengan memberikan contoh! Mengapa kafein termasuk alkaloid? Jelaskan dengan menggambarkan strukturnya!
4. Buatlah diagram alir cara pemisahan: asam benzoat, fenol, anilin dan naftalen pada percobaan ekstraksi cair-cair di atas! Jelaskan prinsip dasar pemisahan keempat senyawa tersebut dan fungsi penambahan reagen-reagen pada waktu ekstraksi!

Pustaka

- Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K., *Microscale Organic Laboratory*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1994, p.73 - 89; 144 - 153
- Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., *Experiments and Techniques in Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992, p.56-59;399 - 404
- Williamson, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 3rd edition, Boston, 1999, p. 127 -155



Cara menggunakan corong pisah



SOXHLET
Ekstraktor Kontinu

Percobaan-04

KROMATOGRAFI KOLOM & KROMATOGRAFI LAPIS TIPIS

Isolasi Kurkumin dari Kunyit (*Curcuma longa* L)

Sasaran Percobaan

Pada akhir percobaan mahasiswa harus dapat:

1. Melakukan dan menjelaskan teknik-teknik dasar kromatografi kolom dan kromatografi lapis tipis
2. Menjelaskan Prinsip dasar kromatografi.
3. Melakukan isolasi campuran senyawa sampai pemurniannya secara kromatografi kolom.

I. Pendahuluan

Kromatografi adalah suatu metode yang digunakan ilmuwan untuk memisahkan senyawa organik dan anorganik sehingga senyawa tersebut dapat dianalisis dan dipelajari. Dengan menganalisis senyawa, seorang ilmuwan dapat mengetahui apa yang membangun senyawa tersebut. Kromatografi adalah suatu metode fisik yang baik sekali untuk mengamati dan menyelidiki suatu campuran dan pelarutnya. Kata kromatografi berarti “tulisan berwarna”, artinya suatu cara seorang kimiawan dapat menguji campuran zat cair. Ketika mempelajari material zat warna dari tumbuhan, seorang botanis Rusia menemukan kromatografi pada tahun 1903. Namanya adalah M.S. Tswett.

Kromatografi digunakan oleh berbagai orang dan disiplin ilmu di dalam berbagai bidang. Sebagian orang menggunakan kromatografi untuk mengetahui komponen apa saja yang terdapat dalam suatu zat padat atau zat cair. Metode ini digunakan juga untuk mengetahui zat-zat yang tak dikenal dalam suatu sampel. Polisi, FBI, dan agen detektif lainnya menggunakan kromatografi ketika mengusut suatu kasus criminal. Metode ini digunakan pula untuk menguji keberadaan kokain dalam urin, alkohol dalam darah, PCB (*polychlorinated benzene*) dalam ikan, dan kandungan timbale dalam system perairan.

Metode kromatografi adalah cara pemisahan dua atau lebih senyawa atau ion berdasarkan pada perbedaan migrasi dan distribusi senyawa atau ion-ion tersebut di dalam dua fasa yang berbeda. Dua fasa ini bisa berwujud padat-cair, cair-cair, atau gas-cair. Zat terlarut di dalam suatu fasa gerak mengalir pada suatu fasa diam. Zat terlarut yang memiliki afinitas terhadap fasa gerak yang lebih besar akan tertahan lebih lama pada fasa gerak, sedangkan zat terlarut yang afinitasnya terhadap fasa gerak lebih kecil akan tertahan lebih lama pada fasa diam. Dengan demikian senyawa-senyawa dapat dipisahkan komponen demi komponen akibat perbedaan migrasi di dalam fasa gerak dan fasa diam.

Dalam semua metode kromatografi terdapat fasa gerak dan fasa diam. Fasa diam adalah fasa yang tidak bergerak, sedangkan fasa gerak adalah fasa yang bergerak melalui fasa diam dan membawa komponen-komponen senyawa yang akan dipisahkan. Pada posisi yang berbeda-beda, senyawa-senyawa yang berbeda akan tertahan dan terabsorpsi pada fasa diam, dan kemudian satu demi satu senyawa-senyawa ini akan terbawa kembali oleh fasa gerak yang melaluinya. Dalam kromatografi kertas dan kromatografi lapis tipis, fasa gerak adalah pelarut. Fasa diam pada kromatografi kertas adalah kertas yang menyerap pelarut polar, sedangkan fasa diam pada kromatografi lapis tipis adalah pelat yang dilapisi adsorben tertentu. Kedua jenis kromatografi ini menggunakan aksi kapilaritas untuk menggerakkan pelarut melalui fasa diam.

Terdapat empat jenis utama kromatografi: kromatografi Cair, Kromatografi Gas, kromatografi lapis Tipis dan kromatografi kertas. Keempat jenis kromatografi ini beserta aplikasinya dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1 Berbagai jenis kromatografi dan aplikasinya

Jenis Kromatografi	Aplikasi dalam Dunia Nyata	Apa dan Mengapa
Kromatografi Cair	Menganalisis sampel air untuk mengetahui adanya polutan dalam ekosistem perairan	Digunakan untuk menganalisis ion logam dan senyawa organik dalam larutan. Metode ini menggunakan zat cair yang akan mengikat molekul hidrofilik yang tak larut.
Kromatografi Gas	Mendeteksi bom dan juga digunakan dalam bidang forensic. Metode ini digunakan pula untuk menganalisis serat pada suatu bagian tubuh seseorang dan juga menganalisis darah yang ditemukan di tempat kejadian perkara criminal.	Digunakan untuk menganalisis gas-gas volatile (mudah menguap), seperti minyak atsiri. Gas helium digunakan untuk menggerakkan campuran gas agar dapat melalui kolom yang berisi material adsorben sebagai fasa diam.
Kromatografi Lapis Tipis	Metode ini digunakan pula untuk mendeteksi residu pestisida atau insektisida di dalam makanan.	Menggunakan suatu material adsorben pada pelat kaca, plastik atau aluminium tipis. Metode ini

	Kromatografi lapis tipis digunakan pula dalam bidang forensik untuk menganalisis komposisi zat pewarna pada serat kain.	merupakan cara yang sederhana dan cepat untuk menguji kemurnian suatu senyawa organik.
Kromatografi Kertas	Memisahkan asam amino dan anion, sidik jari RNA, pemisahan dan pengujian histamin, antibiotik.	Salah satu jenis kromatografi yang paling umum digunakan. Metode ini menggunakan potongan kertas sebagai fasa diam. Aksi kapilaritas pada serat kertas digunakan untuk menarik pelarut naik melalui kertas dan kemudian memisahkan zat terlarut pada suatu sampel.

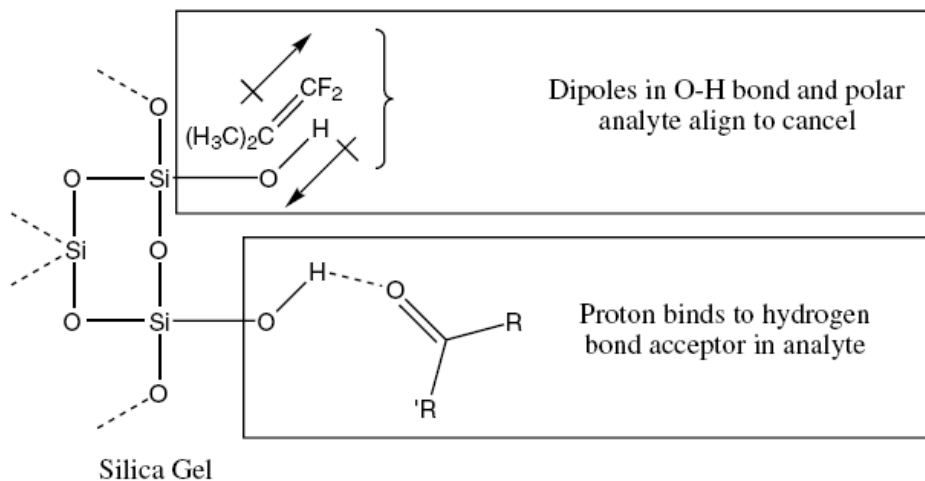
Keakuratan hasil pemisahan dengan metode kromatografi bergantung pada beberapa faktor berikut:

1. Pemilihan adsorben sebagai fasa diam
2. Kepolaran pelarut atau pemilihan pelarut yang sesuai sebagai fasa gerak
3. Ukuran kolom (panjang dan diameter) relatif terhadap jumlah material yang akan dipisahkan.
4. Laju elusi atau aliran fasa gerak.

Dengan pemilihan kondisi yang sesuai, hampir semua komponen dalam campuran dapat dipisahkan. Dua pemilihan mendasar untuk pemisahan secara kromatografi adalah pemilihan jenis adsorben dan system pelarut. Pada umumnya, senyawa non polar melewati kolom lebih cepat daripada senyawa polar, karena senyawa non polar memiliki afinitas lebih kecil terhadap adsorben. Jika adsorben yang dipilih mengikat semua molekul yang terlarut (baik polar maupun non polar) dengan kuat, maka senyawa-senyawa tersebut tidak akan bergerak turun keluar dari kolom. Sebaliknya, jika pelarut yang dipilih terlalu polar, semua zat terlarut (polar maupun non polar) akan dengan mudah tercuci keluar kolom, tanpa adanya pemisahan. Adsorben dan pelarut sebaiknya dipilih sedemikian rupa sehingga kompetisi molekul-molekul terlarut di antara kedua fasa terjadi dalam kesetimbangan. Koefisien partisi, k , yang mirip dengan koefisien distribusi untuk ekstraksi, merupakan tetapan kesetimbangan untuk distribusi molekul-molekul atau ion terlarut di antara fasa gerak dan fasa diam. Kesetimbangan ini lah yang dapat memisahkan komponen-komponen dalam campurannya.

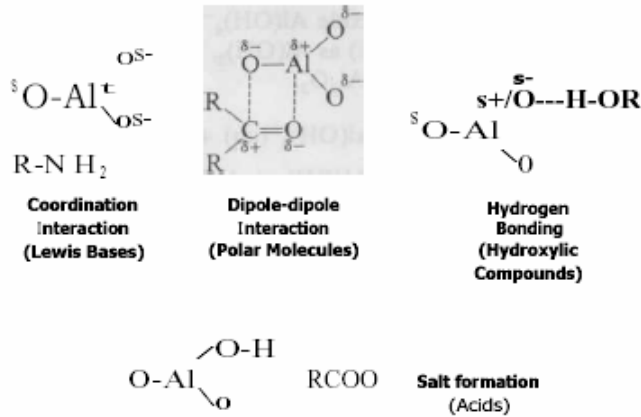
Fasa Diam

Silika gel, fasa diam yang paling umum digunakan sebagai fasa diam, memiliki rumus empiris SiO_2 . Tetapi, pada permukaan partikel silika gel, terdapat atom-atom oksigen yang terikat pada proton. Adanya gugus hidroksil ini mengakibatkan permukaan silika gel sangat polar, sehingga analit organik yang memiliki gugus fungsi polar akan terikat dengan kuat pada permukaan partikel silika gel dan senyawa yang non polar hanya berinteraksi lemah dengan silika gel. Molekul yang memiliki gugus fungsi polar dapat terikat pada silika gel dalam dua cara: melalui ikatan hidrogen dan melalui interaksi dipol-dipol. Pada gambar 1 diperlihatkan model interaksi analit senyawa organik dengan silika gel.



Gambar 1. Model interaksi Analit senyawa Organik dengan Silika Gel

Fasa diam lain yang juga biasa digunakan untuk kromatografi kolom dan lapis tipis adalah alumina, yang memiliki rumus empiris Al_2O_3 . Model interaksi senyawa organik dengan alumina dapat dilihat pada gambar 2 berikut.



Gambar 2. Model interaksi senyawa organik dengan alumina

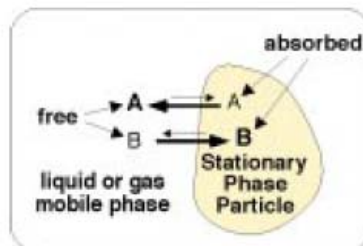
Fasa Gerak

Pada kromatografi yang menggunakan silika gel sebagai fasa diam, fasa gerak yang digunakan adalah suatu pelarut organik atau campuran beberapa pelarut organik. Ketika fasa gerak melalui permukaan silika gel, fasa gerak ini membawa analit organik melalui partikel-partikel pada fasa diam. Tetapi, molekul analit hanya bebas bergerak oleh adanya pelarut apabila molekul tersebut tidak terikat pada permukaan silika gel. Kemampuan suatu analit terikat pada permukaan silika gel dengan adanya pelarut tertentu dapat dilihat sebagai penggabungan 2 interaksi yang saling berkompetisi. Pertama, gugus polar dalam pelarut dapat berkompetisi dengan analit untuk terikat pada permukaan silika gel. Dengan demikian, jika pelarut yang sangat polar digunakan, pelarut akan berinteraksi kuat dengan permukaan silika gel dan hanya menyisakan sedikit tempat bagi analit untuk terikat pada silika gel. Akibatnya, analit akan bergerak cepat melewati fasa diam dan keluar dari kolom tanpa pemisahan. Dengan cara yang sama, gugus polar pada pelarut dapat berinteraksi kuat dengan gugus polar dalam analit dan mencegah interaksi analit pada permukaan silika gel. Pengaruh ini juga menyebabkan analit dengan cepat meninggalkan fasa diam. Kepolaran suatu pelarut yang dapat digunakan untuk kromatografi dapat dievaluasi dengan memperhatikan tetapan dielektrik (ϵ) dan momen dipol (δ) pelarut. Semakin besar kedua tetapan tersebut, semakin polar pelarut tersebut. Sebagai tambahan, kemampuan berikatan hidrogen pelarut dengan fasa diam harus dipertimbangkan.

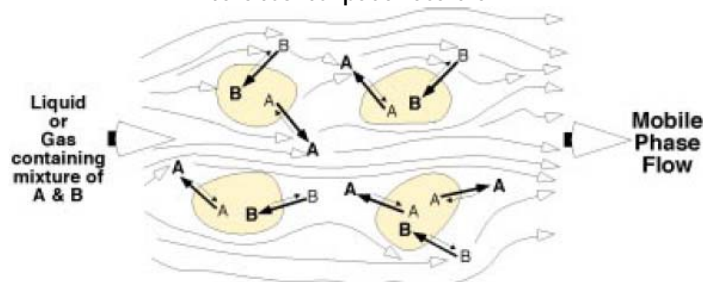
Semua jenis kromatografi melibatkan proses kesetimbangan molekul-molekul yang dinamis dan cepat diantara 2 fasa (diam dan gerak). Kesetimbangan di antara kedua fasa tersebut bergantung pada 3 faktor:

- Kepolaran dan ukuran molekul yang akan dipisahkan
- Kepolaran fasa diam
- Kepolaran fasa gerak

Kepolaran molekul ditentukan oleh strukturnya. Dengan pemilihan fasa gerak dan fasa diam, seseorang dapat mengubah kesetimbangan di antara kedua fasa, dimana molekul-molekul yang akan dipisahkan berada dalam kesetimbangan distribusi di antara kedua fasa ini (Gambar 3). Pada Gambar 4, molekul A terabsorpsi lemah pada fasa diam, maka kesetimbangannya pada arah konsentrasi yang lebih tinggi di dalam fasa gerak. Molekul B, sebaliknya, terabsorpsi kuat pada fasa diam, sehingga konsentrasinya lebih tinggi pada fasa diam.

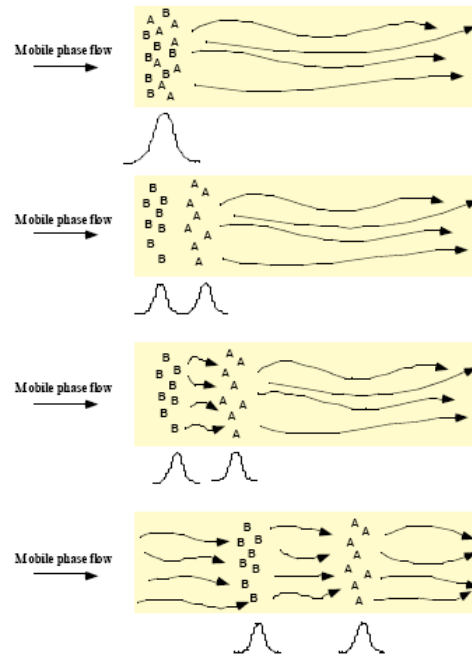


Gambar 3. Campuran senyawa A dan B yang berada dalam kesetimbangan pada fasa gerak dan terabsorpsi pada fasa diam



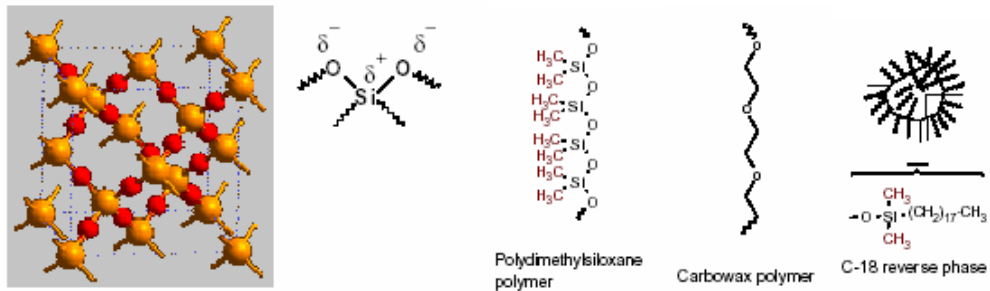
Gambar 4. Kesetimbangan dinamis antara senyawa A dan B di antara fasa gerak dan fasa diam

Proses pemisahan dapat dilihat pada Gambar 5. Pada proses ini, molekul A yang terabsorpsi lebih lemah pada fasa diam akan bergerak keluar lebih dulu terbawa oleh pelarut (fasa gerak).

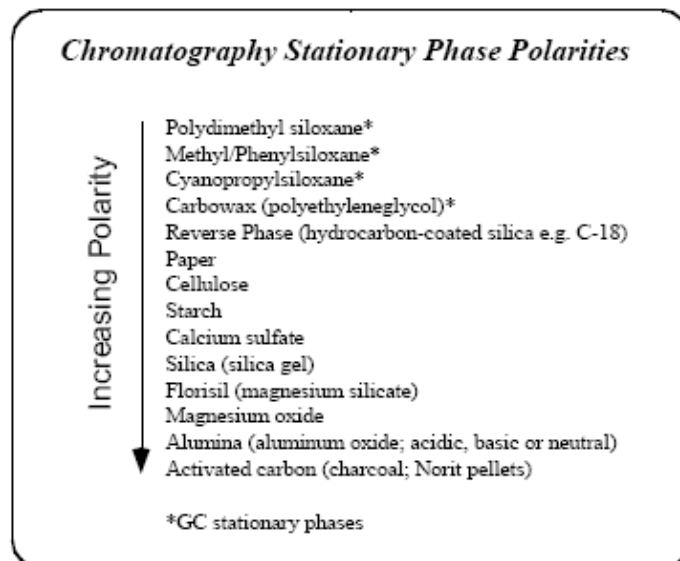


Gambar 5. Campuran A dan B dipisahkan oleh pergerakan fasa gerak ketika sebagian molekul terabsorpsi pada fasa diam

Pada Gambar 6 dapat dilihat struktur silika gel dan beberapa struktur fasa diam yang juga biasa digunakan dalam kromatografi cair. Pada Gambar 7 dapat dilihat daftar beberapa fasa diam yang digunakan dalam kromatografi berdasarkan urutan kepolarannya.

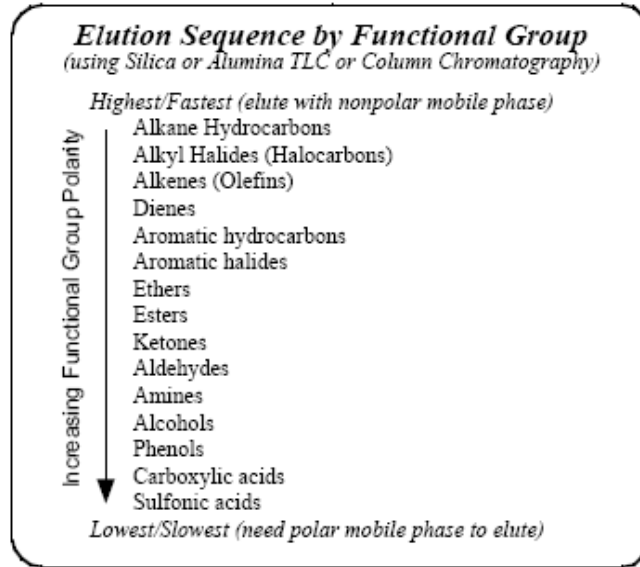


Gambar 6. Struktur silika gel (SiO₂) (kiri); polimer polimetilsiloksan, polimer carbowax dan fasa diam terbalik C-18 (fasa diam yang non polar)



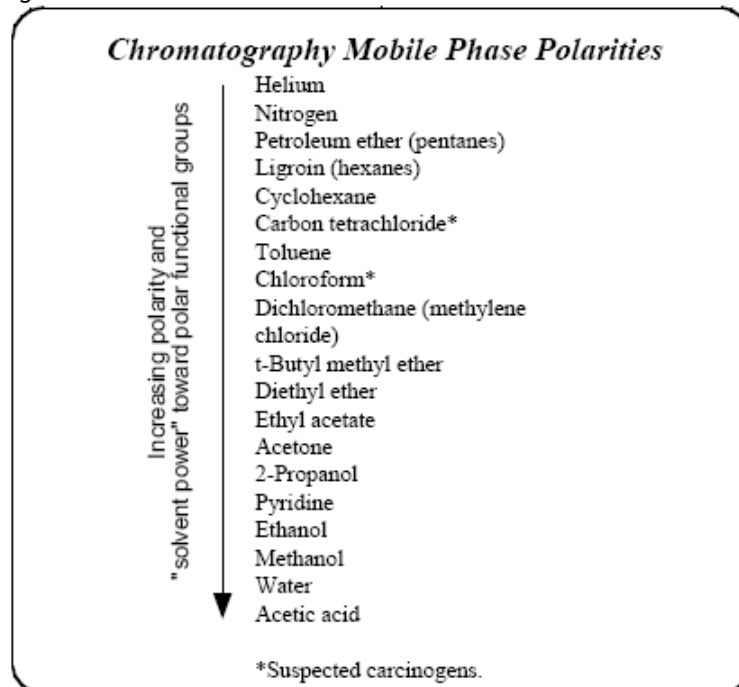
Gambar 7. Beberapa jenis fasa diam untuk kromatografi berdasarkan urutan kepolaran

Berdasarkan gambar di atas kita dapat memilih fasa diam yang sesuai dengan pemisahan yang diinginkan. Semakin polar senyawa yang akan dipisahkan, maka jika digunakan fasa diam yang polar seperti silika gel, senyawa tersebut akan terikat kuat pada fasa diam dan akan terpisah pada urutan terakhir. Pada Gambar 8 terdapat daftar urutan golongan gugus fungsi senyawa yang akan keluar lebih dulu dari fasa diam silika gel dan alumina yang polar.



Gambar 8. Urutan elusi (terbawa keluar oleh fasa gerak) beberapa senyawa bergugus fungsi dari fasa diam silika atau alumina

Karakter elektropositif yang dimiliki aluminium atau silika dan karakter elektronegatif oksigen menyebabkan silika dan alumina merupakan fasa diam yang sangat polar. Oleh karena itu, semakin polar molekul yang akan dipisahkan, semakin kuat interaksinya dengan fasa diam, akibatnya molekul tersebut akan tertahan lebih lama dalam fasa diam. Sebaliknya, molekul non polar yang afinitasnya lebih kecil terhadap fasa diam akan cenderung berada dalam fasa gerak lebih lama dan akan terelusi lebih dahulu. Pada Gambar 9 terdapat daftar urutan kepolaran pelarut yang biasa digunakan dalam kromatografi. Seperti telah dikemukakan sebelumnya bahwa kepolaran fasa gerak dapat mempengaruhi proses pemisahan, sehingga informasi pada gambar 9 cukup membantu pemilihan fasa gerak yang sesuai untuk pemisahan yang diinginkan.



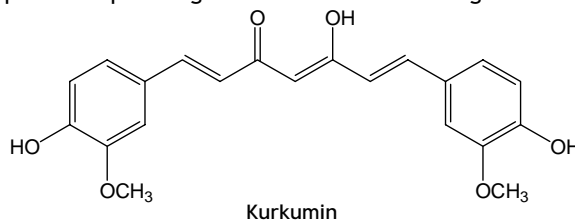
Gambar 9. Daftar urutan pelarut berdasarkan kepolaran

Secara umum, jika pada kromatografi digunakan fasa diam yang polar, pertama kali pilihlah pelarut yang non polar sebagai fasa gerak untuk melulusi komponen dalam campuran. Selanjutnya, lakukan proses elusi dengan penggantian fasa gerak dengan pelarut yang semakin lebih polar, sampai akhirnya semua komponen terpisah dan keluar dari fasa diam.

Isolasi Kurkumin dari Kunyit

Kunyit merupakan salah satu tumbuhan yang sudah sangat akrab dengan masyarakat Indonesia. Rimpang (Rhizoma) dari tumbuhan ini biasa digunakan sebagai bahan warna kuning dalam industri tekstil tradisional serta digunakan sebagai bumbu masakan, di samping kegunaannya dalam obat tradisional. Nama latin dari kunyit adalah *Curcuma longa* yang termasuk dalam famili Zingiberaceae (temu-temuan).

Komponen aktif dari rimpang kunyit adalah kurkumin (*E,E*)-1,7-bis(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,6-heptadien-3,5-on) yang biasanya terdapat 1,5-2% dari berat rimpang kunyit kering. Struktur senyawa ini ditentukan tahun 1910 oleh V. Lampe dan merupakan *diarilheptanoid* yang pertama ditemukan. Kurkumin juga dapat disintesis di laboratorium. Kurkumin dilaporkan memiliki sifat antikanker dan antitumor. Analog kurkumin telah dilaporkan pula mampu menghambat enzim HIV-1 integrase.



II. Peralatan dan Zat

Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan

III. Cara kerja

20 g rimpang kunyit kering dalam 50 mL diklorometana direfluks selama 1 jam. Campuran kemudian segera disaring dengan saringan vakum hingga diperoleh larutan kuning. Larutan lalu dipekatkan melalui distilasi pada penangas air 50°C. Residu kuning kemerahan yang diperoleh kemudian dicampurkan dengan 20 mL n-heksana dan diaduk secara merata. Campuran kemudian disaring lagi dengan penyaring vakum. Padatan yang dihasilkan selanjutnya dianalisis dengan Kromatografi lapis tipis (TLC) menggunakan eluen CH₂Cl₂ : MeOH = 97:3 yang akan menunjukkan 3 komponen utama.

Kromatografi menggunakan kromatografi kolom dibuat menggunakan 15 g silika gel dan eluen CH₂Cl₂ : MeOH = 99 : 1 dengan tinggi kolom berkisar antara 15-20 cm. 0,3 g ekstrak kasar yang diperoleh dilarutkan dengan sesedikit mungkin pelarut CH₂Cl₂ : MeOH = 99:1 dan kemudian teteskan secara perlahan pada bagian atas kolom (jangan merusak permukaan kolom). Lakukan elusi hingga komponen pertama habis. Monitoring dilakukan dengan menggunakan TLC. Gabungan fraksi yang mengandung komponen pertama ini kemudian dikeringkan. Uji spektrum UV dan IR dari senyawa murni yang berhasil diisolasi.

Proses pemisahan dilakukan pula dengan menggunakan KLT preparatif. Ekstrak kasar (0,1 g) dilarutkan dengan sesedikit mungkin pelarut CH₂Cl₂ : MeOH = 99 : 1, kemudian ditotolkan pada batas awal pelat KLT preparatif dengan menggunakan pipa kapiler yang diameternya lebih besar daripada pipa kapiler untuk titik leleh. Setelah noda kering, lakukan elusi dengan eluen CH₂Cl₂ : MeOH = 97 : 3. Hasil elusi dilihat di bawah lampu UV, kemudian pita komponen utamanya diberi tanda dengan ujung tumpul pipa kapiler. Bagian pita yang dipilih kemudian dipisahkan dari komponen lainnya dengan cara menggerak lapisan silika tersebut dan ditampung pada kertas. Pindahkan silika tersebut ke dalam gelas kimia, larutkan dengan diklorometana, kemudian saring dan cuci dengan pelarut yang sama. Filtrat kemudian diuapkan dengan *rotary evaporator* (atau distilasi biasa dengan penangas air pada suhu 60°C). Lakukan uji kemurnian fraksi yang diperoleh dengan KLT (eluen CH₂Cl₂ : MeOH = 97 : 3). Bandingkan kemurniannya dengan fraksi hasil pemisahan secara kromatografi kolom!

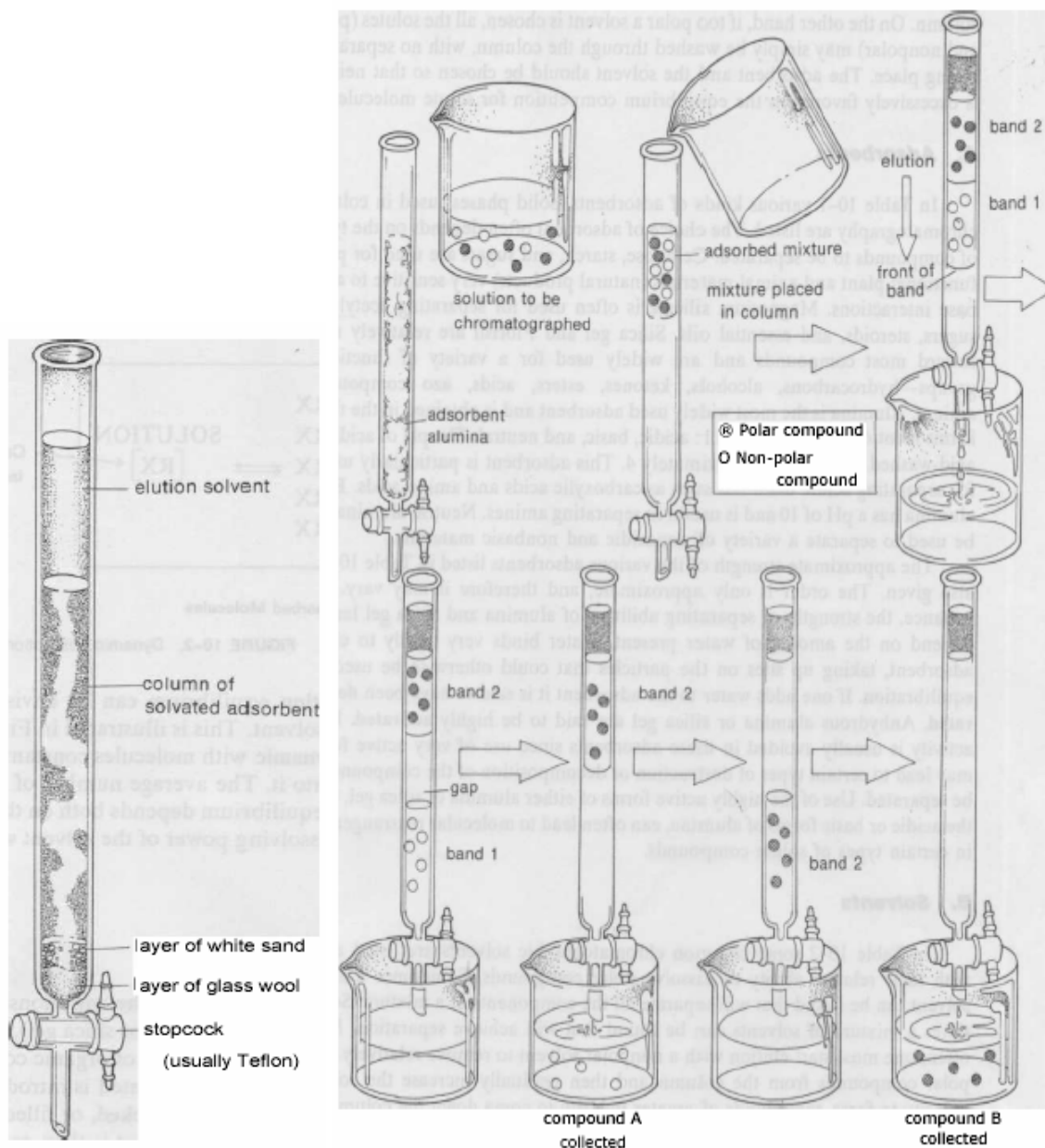
IV. Tugas Pendahuluan

1. Cari dan jelaskan prinsip dasar kromatografi beserta jenis-jenis kromatografi yang biasa digunakan dalam proses pemisahan, pemurnian dan identifikasi senyawa organik!
2. Cari senyawa lain yang dapat diisolasi dari tumbuhan kunyit dan tumbuhan genus *curcuma* lainnya !
3. Cari cara sintesis senyawa kurkumin yang telah dilakukan di laboratorium!
4. Apakah senyawa diarilheptanoid itu dan berikan contoh senyawa diarilheptanoid lainnya !
5. Cari senyawa-senyawa lain berikut dengan asalnya yang memiliki aktivitas sebagai anti-HIV atau antikanker seperti senyawa turunan kurkumin !

Pustaka

- Anderson, A.M., Mitchell, M.S., and Mohan, R.S., *Isolation of Curcumin from Turmeric*, *J.Chem.Ed.*, 77 (3), 2000, p. 359-360
- Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K., *Microscale Organik Laboratory*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1994, p.97- 104
- Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., *Experiments and Techniques in Organik Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992, p. 60 - 81; 404 - 406
- Skripsi, Tesis, Disertasi mengenai isolasi senyawa dari *Curcuma longa* atau genus *curcuma* lainnya.
- Williamson, *Macroscopic and Microscale Organik Experiments*, 3rd edition, Boston, 1999, p. 160 -166; 704 - 706

L A M P I R A N

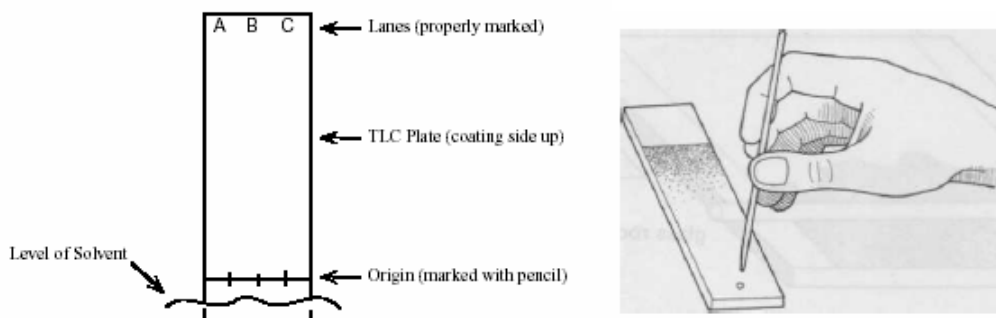
Cara Penyiapan Kromatografi Kolom Skala Makro

Gambar I. Penyiapan kolom (kiri); Proses pemisahan sampel (kanan)

Cara Penyiapan Kromatografi Lapis Tipis

(1) Penotolan sampel pada pelat KLT

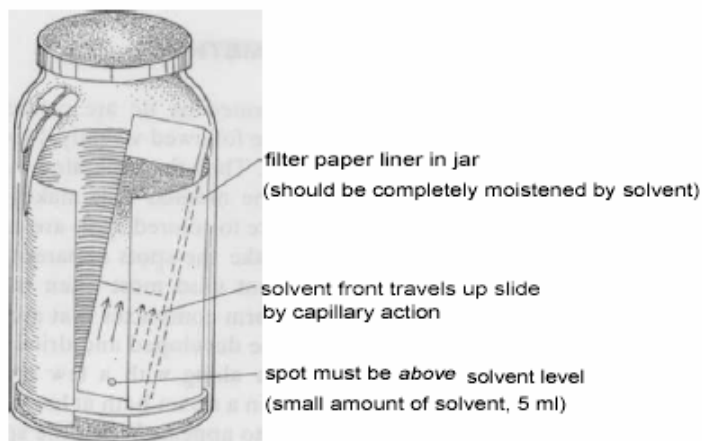
Tandai pelat menggunakan pensil dan penggaris untuk posisi tempat sampel ditotolkan, sekitar 1 cm dari bagian bawah pelat. Gunakanlah selalu pensil untuk memberi label sampel. Kemudian totolkan sampel di atas pelat menggunakan pipa kapiler sampai noda cukup tebal tetapi tidak melebar.



Gambar I. Pelat siap ditotoli sampel (kiri) dan cara menotol sampel (kanan)

(2) Proses Elusi pelat KLT

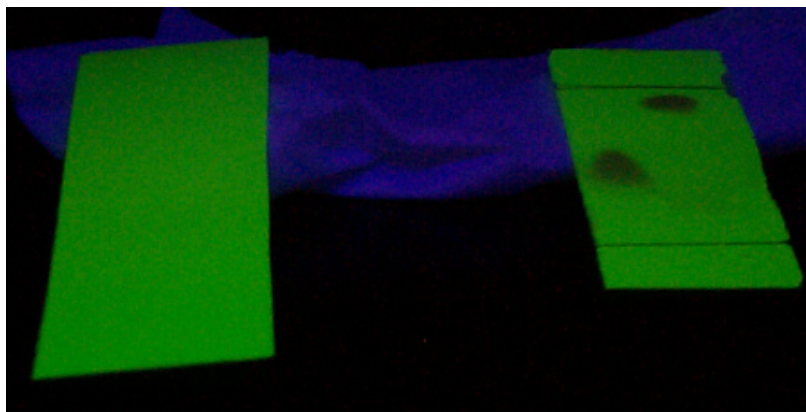
Setelah noda pada pelat kering, masukkan pelat ke dalam wadah tertutup yang telah berisi pelarut yang sesuai. Sebelumnya pelarut dalam wadah dijenuhkan terlebih dahulu dengan menempatkan kertas saring di dalam wadah dan wadah harus tertutup. Kemudian biarkan pelarut menaiki pelat di dalam wadah perlahan sampai mencapai sekitar 0,5 cm dari bagian atas pelat. Selanjutnya keluarkan pelat dan biarkan pelarut mengering di udara.



Gambar 2. Pelat KLT siap dielusi di dalam wadah tertutup berisi pelarut yang dijenuhkan

(3) Penampakan Noda

Beberapa senyawa organik berwarna. Jika Anda beruntung memisahkan sampel yang berwarna, maka penampakan noda dengan mudah terlihat. Namun sebagian besar senyawa organik tak berwarna, oleh karena itu untuk penampakan noda diperlukan alat Bantu. Biasanya pelat KLT menggunakan bahan indikator fluoresens yang dapat memancarkan warna biru keunguan di bawah lampu UV pada panjang gelombang 254 nm. Senyawa yang menyerap sinar UV pada panjang gelombang tersebut akan memberikan penampakan noda di bawah lampu UV. Cara lain untuk penampakan noda adalah memasukkan pelat KLT ke dalam wadah berisi iod padat yang akan menyublim dan mengabsorpsi molekul organik pada fasa gas, sehingga akan terbentuk noda kecoklatan. Selain itu terdapat beberapa larutan penampakan noda lain seperti serum sulfat, dan fosfomolibdat .

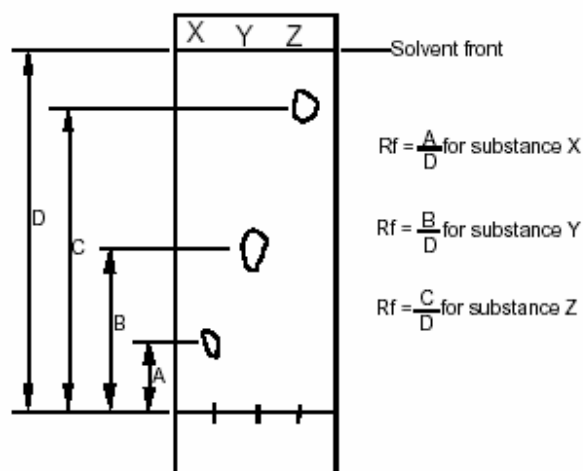


Gambar 3. Penampakan noda di bawah sinar UV.

(4) penentuan nilai R_f

Selain berfungsi sebagai analisis kualitatif, KLT menyediakan gambaran kuantitatif kromatografik yang disebut nilai R_f . Nilai R_f adalah “retardation factor” atau nilai “ratio-to-front” yang diekspresikan sebagai fraksi decimal.

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh sampel}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}} = \frac{\text{Jarak noda dari batas bawah}}{\text{Jarak tempuh pelarut dari batas bawah}}$$

Gambar 4. Cara penentuan nilai R_f

Percobaan-05

Alkohol dan Fenol: Sifat Fisik dan Reaksi Kimia

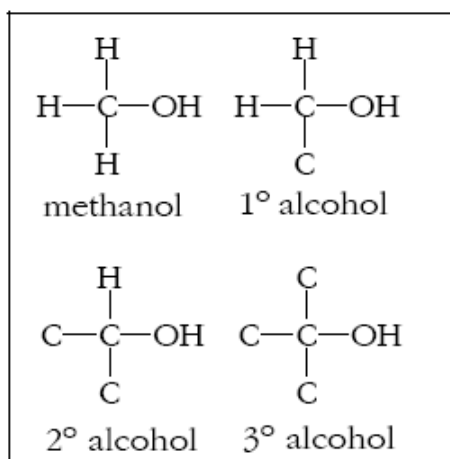
Sasaran Percobaan

Pada akhir percobaan mahasiswa diharapkan dapat menjelaskan mengenai:

- perbedaan sifat-sifat senyawa alkohol dan fenol
- jenis-jenis pereaksi untuk membedakan senyawa-senyawa alkohol dan fenol.

I. Pendahuluan

Hampir lebih dari 20 juta senyawa organik telah diketahui dan dipublikasikan di berbagai publikasi internasional. Jika setiap senyawa harus dipelajari sebagai bagian yang tersendiri, maka studi kimia organik hampir tak mungkin dilakukan. Untungnya, ilmu kimi organik telah membagi-bagi senyawa organik berdasarkan konsep *gugus fungsi*. Gugus fungsi adalah suatu atom atau kumpulan atom yang terikat bersama dengan suatu cara tertentu sebagai bagian dari suatu molekul, dan kemudian mempengaruhi karakteristik sifat fisik dan kimia molekul secara keseluruhan. Kelompok gugus fungsi yang akan dipelajari pada percobaan ini adalah gugus fungsi hidroksi (atau hidroksil), -OH. Gugus fungsi ini menunjukkan dominasinya di antara senyawa-senyawa organik, karena begitu banyak dan beragam senyawa yang memiliki gugus fungsi ini.



Gugus fungsi yang akan dipelajari dalam percobaan ini adalah alkohol dan fenol. Pada alkohol, gugus -OH terikat pada atom karbon tetrahedral. Jika gugus -OH terikat pada satu atom karbon yang mengikat 3 atom hidrogen maka alkohol tersebut adalah metanol. Jika karbon yang mengikat -OH terikat pada satu atom karbon lain dan 2 atom hidrogen, alkohol ini disebut alkohol primer (1°). Jika atom karbon yang mengikat gugus -OH terikat pada 2 atom karbon lain, disebut alkohol sekunder (2°) dan alkohol yang mengikat 3 atom karbon lain di samping gugus -OH disebut alkohol tersier (3°). Semua jenis alkohol ini memiliki beberapa karakteristik yang sama di samping beberapa karakteristik lain yang berbeda akibat perbedaan dalam strukturnya. Dalam fenol, gugus -OH terikat pada karbon yang menjadi bagian langsung dari cincin aromatik. Alkohol dan fenol memiliki kemiripan dalam beberapa hal, tetapi terdapat perbedaan yang cukup mendasar sehingga kedua kelompok senyawa ini dianggap sebagai kelompok gugus fungsi yang berbeda. Salah satu perbedaan

utama adalah bahwa fenol bersifat jutaan kali lebih asam daripada alkohol. Penambahan sejumlah larutan natrium hidroksida ke dalam fenol akan menyebabkan gugus -OH dalam molekul terdeprotonasi; hal ini tak akan terjadi kepada alkohol.

Sifat Fisik

Semakin besar struktur suatu alkohol atau fenol, maka biasanya titik didihnya semakin tinggi. Ketika ukuran suatu alkohol bertambah besar, maka probabilitas alkohol menjadi berwujud padat semakin besar. Sebagian besar senyawa fenol berwujud padat. Sebagian kecil alkohol larut dalam air karena gugus hidroksi pada alkohol dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air. Namun ketika ukuran gugus alkil pada alkohol bertambah besar, kelarutannya dalam air akan berkurang. Hal ini disebabkan oleh kemampuan gugus alkil yang dapat mengganggu pembentukan ikatan hidrogen antara gugus hidroksi dengan air. Jika gangguan ini menjadi cukup besar, akibatnya molekul-molekul air akan menolak molekul-molekul alkohol untuk menstabilkan kembali ikatan hidrogen antarmolekul air. Jika gugus non polar (seperti gugus alkil) terikat pada cincin aromatik, maka kelarutan fenol dalam air akan berkurang. Hal ini yang menjadi alasan mengapa gugus non polar sering disebut sebagai gugus *hidrofob*.

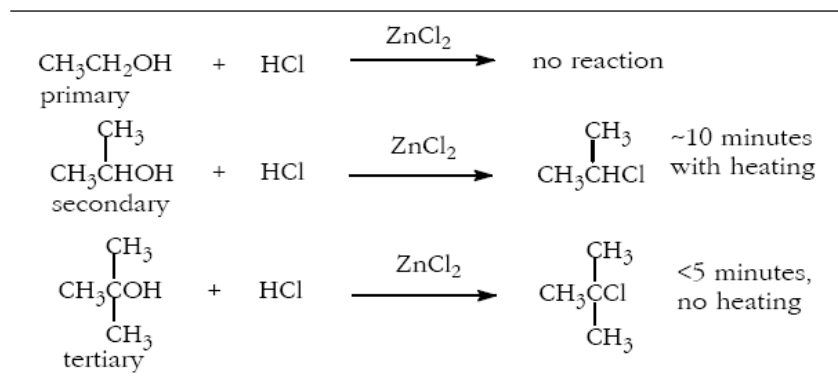
Sifat Kimia

Pada percobaan ini focus utamanya adalah reaksi-reaksi kimia yang dapat membantu dalam membedakan alkohol dengan fenol dan antara senyawa-senyawa alkohol sendiri.

1. Uji Lucas

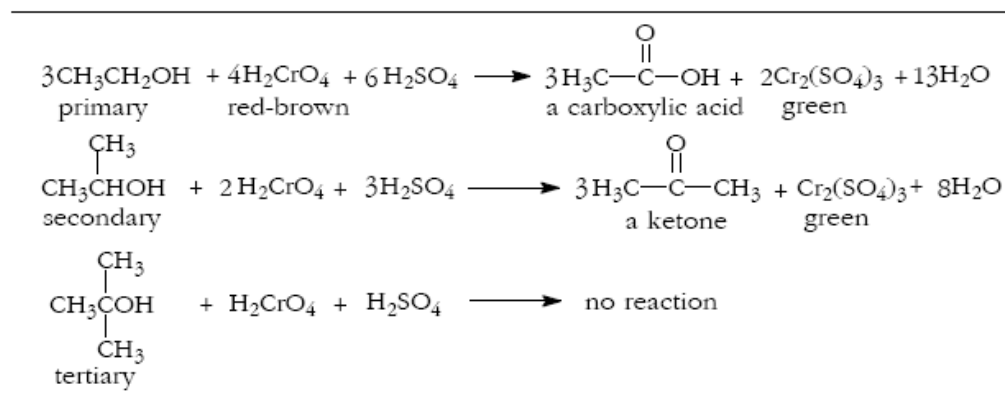
Uji ini dilakukan untuk membedakan alkohol-alkohol primer, sekunder dan tersier yang dapat larut dalam air. Reagen Lucas merupakan suatu campuran asam klorida pekat dengan seng klorida. Seng klorida adalah suatu asam Lewis, yang ketika ditambahkan ke dalam asam klorida akan membuat larutan menjadi lebih asam. Alkohol tersier yang larut dalam air akan bereaksi dengan reagen Lucas dengan cepat membentuk alkil klorida yang tak larut dalam larutan berair. Pembentukan fasa cair kedua yang terpisah dari larutan semula di dalam tabung reaksi segera setelah alkohol bereaksi merupakan indikasi keberadaan alkohol tersier. Alkohol sekunder bereaksi lambat, dan setelah sedikit pemanasan akan terbentuk fasa cair lapisan kedua, biasanya sekitar 10 menit. Alkohol primer dan metanol tidak bereaksi pada kondisi ini. Pada alkohol tersier, atom klor biasanya terikat pada atom karbon yang sebelumnya mengikat gugus -OH. Pada alkohol sekunder, seringkali atom klor ini terikat pada atom karbon yang mengikat gugus hidroksi, namun

penantaan ulang dapat saja terjadi yang mengakibatkan terikatnya atom klor tidak terjadi pada atom karbon yang sebelumnya mengikat -OH.



2. Uji Asam Kromat

Alkohol primer dapat teroksidasi menjadi asam karboksilat dengan adanya asam kromat. Bilangan oksidasi Cr +6 pada asam kromat, yang berwarna merah kecoklatan, tereduksi menjadi Cr +3, yang berwarna hijau. Alkohol sekunder teroksidasi menjadi keton oleh asam kromat. Alkohol tersier tidak dapat teroksidasi oleh asam kromat. Oleh karena itu reaksi ini di satu sisi dapat membedakan alkohol primer dan sekunder, dan di sisi lain membedakan alkohol primer dan sekunder dengan alkohol tersier. Fenol biasanya teroksidasi menjadi tar berwarna coklat oleh asam kromat.



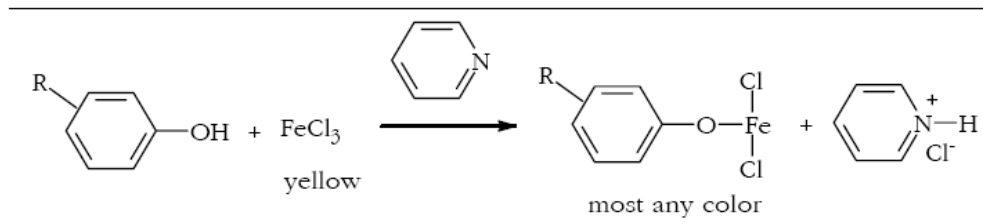
3. Keasaman Fenol

Sebagian besar fenol bersifat asam yang lebih lemah daripada asam karboksilat dan asam yang lebih kuat daripada alkohol. Ketika fenol bereaksi dengan suatu basa, fenol akan diubah menjadi anion *fenoksida*, sehingga fenol akan terlarut dalam larutan basa (sebagai garam fenoksida). Larutan natrium hidroksida dan natrium karbonat merupakan basa yang cukup kuat untuk dapat melarutkan hampir semua fenol yang tak larut dalam air, tetapi larutan natrium bikarbonat tidak dapat. Tidak satu pun di antara basa-basa tersebut yang cukup kuat untuk mengubah sejumlah tertentu alkohol menjadi ion *alkoksida* (yang akan dapat melarutkan alkohol yang tak larut air dalam bentuk anion alkoksida).

Urutan kebasahan dari basa-basa yang terdapat dalam persamaan reaksi di atas, mulai dari yang paling kuat ke yang kurang kuat: natrium hidroksida, NaOH > natrium karbonat, Na₂CO₃ > natrium bikarbonat, NaHCO₃.

4. Uji Besi(III) Klorida

Penambahan besi (III) klorida yang terlarut dalam kloroform (triklorometana) ke dalam suatu larutan fenol dalam kloroform, menghasilkan suatu larutan berwarna ketika ditambahkan piridin. Berdasarkan struktur fenol, warna produk yang dihasilkan dapat bervariasi mulai dari merah sampai ungu. Alkohol tidak menghasilkan warna apapun terhadap uji ini.



II. Peralatan dan zat

Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan

III. Cara kerja

Perhatian!!
Asam kromat sangat korosif! Jika Anda terkena zat ini, segera bilas anggota tubuh Anda yang terkontaminasi oleh air yang banyak! Fenol sangat korosif! Jika ada padatan atau larutan fenol yang mengenai Anda, segera cuci atau rendam bagian yang terkena dengan Anti Fenol, kemudian bilaslah dengan air yang banyak!

A. Kelarutan Alkohol dan Fenol

Dalam setiap percobaan Anda akan mencoba membuat kira-kira 10% berat larutan alkohol atau fenol dalam air (sangat polar) dan dalam heksana (non polar), untuk melihat apakah senyawa tersebut dapat larut dalam kedua pelarut atau tidak.

1. Beri label tabung reaksi Anda untuk setiap senyawa turunan alkohol dan fenol yang tersedia di laboratorium. Masukkan 10 tetes (= 0,5 mL = 0,5 g) setiap senyawa ke dalam tabung reaksi masing-masing. Untuk fenol, tambahkan 0,5 g. Dengan menggunakan gelas ukur 10 mL, tambahkan 4,5 mL (= 4,5 g) aqua dm ke dalam tiap tabung. Goyangkan tabung untuk pengadukan atau aduk dengan batang pengaduk. Catat apakah senyawa terlarut sempurna, terlarut sebagian atau tak larut dalam air.
2. Lakukan hal yang sama seperti di atas, tetapi sebagai pelarut tambahkan 6,8 mL heksana (- 4,5 g). Aduk dan amati kelarutannya.

B. Uji Kimia

Beri label tabung reaksi Anda untuk setiap senyawa turunan alkohol dan fenol yang tersedia di laboratorium ditambah sampel senyawa tak dikenal (diberikan oleh asisten).

1. Uji Lucas

Masukkan 5 tetes tiap sample ke dalam masing-masing tabung sesuai label. Tambahkan 1 mL reagen Lucas. Tutup tabung reaksi dengan gabus atau aluminium foil dan goyangkan dengan kuat untuk mengaduk campuran. Setelah benar-benar tercampur, buka tutup tabung dan biarkan tabung beberapa saat (sekitar 5 menit). Amati apakah terlihat kekeruhan atau lapisan kedua pada larutan. Apabila terdapat tabung yang larutannya masih bening, masukkan tabung tersebut ke dalam penangas air bersuhu 60°C selama 15 menit, kemudian amati apakah terdapat kekeruhan atau tidak. Catat hasil pengamatan Anda.

2. Uji Asam kromat

Masukkan 5 tetes sample ke dalam tabung reaksi masing-masing, lalu ke dalamnya ditambahkan 10 tetes aseton dan 2 tetes asam kromat. Tutup tabung reaksi, lalu aduk. Buka tutup tabung dan simpan tabung di dalam penangas air bersuhu 60°C selama 5 menit. Amati perubahan warna yang terjadi dan catatlah hasilnya.

3. Uji Besi(III)klorida

Masukkan 10 tetes tiap sample ke dalam tabung reaksi berlabel, lalu tambahkan 10 tetes kloroform ke dalam tiap tabung. Tambahkan pula 5 tetes larutan besi(III) klorida dalam kloroform ke dalam tabung reaksi. Tambahkan 2 tetes piridin ke dalam tiap tabung. Aduk tabung reaksi, amati dan catat yang terjadi.

4. Keasaman

Masukkan 5 tetes sample ke dalam tabung reaksi, lalu tambahkan masing-masing 5 tetes aqua dm. Gunakan batang pengaduk kaca untuk mengaduk sample kemudian sentuhkan ujung batang pengaduk pada kertas pH. Setelah 15 detik, bandingkan warna kertas pH dengan kertas skala pH. Catat pH tiap sample.

Berdasarkan uji-uji di atas, Anda harus dapat mengidentifikasi sampel tak dikenal, apakah suatu alkohol primer, sekunder, tersier atau fenol.

IV. Tugas Pendahuluan (Pre-Lab)

1. Apakah kesimpulan umum yang dapat diambil mengenai kelarutan alkohol-alkohol di dalam air? Jelaskan manakah dari 1-pentanol dan 1-heptanol yang akan lebih sukar larut dalam air?
2. Tuliskan persamaan reaksi yang menunjukkan kelarutan fenol dalam larutan NaOH 10%. Dari percobaan di atas, jelaskan apakah sikloheksanol lebih atau kurang asam daripada fenol?
3. Dari percobaan, jelaskan bagaimana membedakan secara kimia isopropil alkohol dari benzen, dan sikloheksanol dari fenol?
4. Bagaimana reaksi Lucas terhadap:
 - a. isobutanol
 - b. 1-metilsiklopentanol

- c. 2-metilsiklopentanol
5. Diantara alkohol-alkohol pada soal no.4, manakah yang tidak mengalami oksidasi pada pengujian Bordewell-Wellman? Tuliskan masing-masing reaksinya!
 6. Tuliskan persamaan reaksi antara fenol dan air brom!

Pustaka

Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K., *Microscale Organic Laboratory*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1994

Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., *Experiments and Techniques in Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992

Williamson, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 3rd edition, Boston, 1999

Percobaan-06

Aldehid dan Keton: Sifat Fisik dan Reaksi Kimia

Sasaran Percobaan

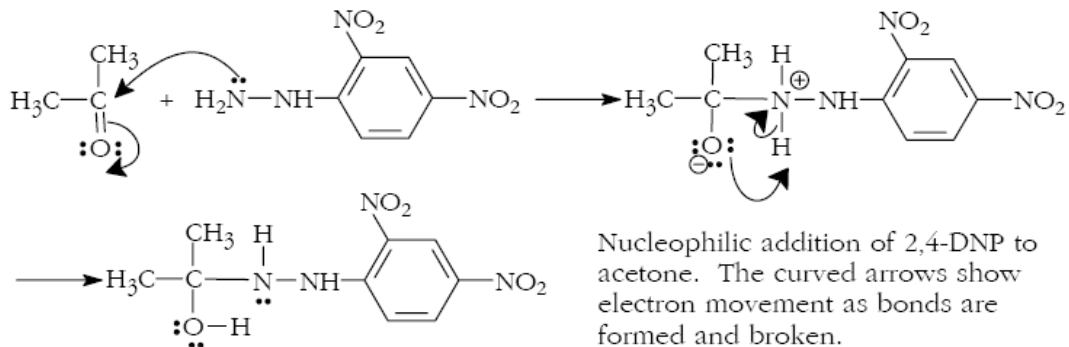
Pada akhir percobaan mahasiswa diharapkan dapat menjelaskan mengenai:

1. perbedaan sifat-sifat senyawa aldehid dan keton
2. jenis-jenis pereaksi untuk membedakan senyawa-senyawa aldehid dan keton.

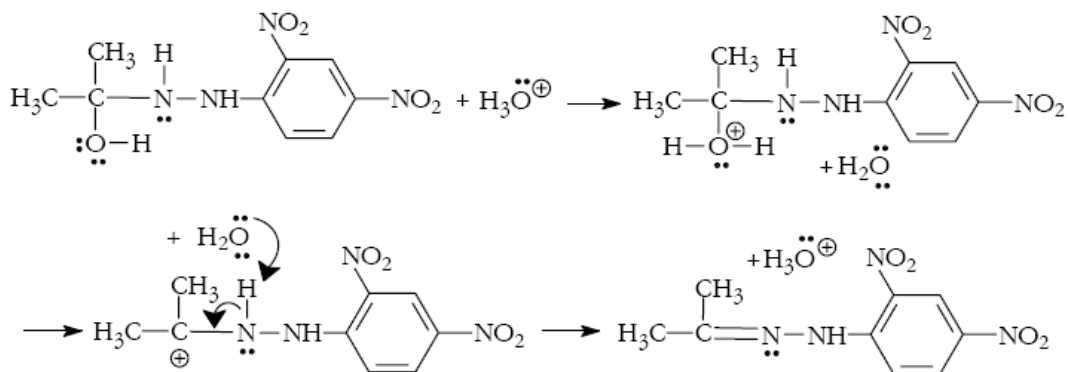
I. Pendahuluan

Aldehid dan keton memiliki gugus fungsi karbonil (-C=O), yaitu atom karbon yang berikatan rangkap dua dengan oksigen. Pada keton, terdapat 2 atom karbon lain yang terikat pada gugus karbonil. Karbon yang terikat pada gugus karbonil dapat merupakan rantai alifatik (bukan merupakan bagian dari cincin aromatik) atau aromatik (merupakan bagian dari cincin aromatik). Aldehid dan keton sama-sama mengalami reaksi yang disebut *adisi nukleofilik*. Pada kondisi kurang asam, pada reaksi ini suatu *nukleofil* (suatu spesi yang dapat mendonorkan sepasang electron, atau disebut sebagai basa Lewis) memberikan pasangan elektronnya kepada karbon karbonil untuk membentuk suatu ikatan tunggal seiring dengan bergesernya sepasang electron pada ikatan rangkap menjadi sepasang electron bebas pada oksigen. Akibatnya, oksigen dapat mengambil sebuah proton dari tempat lain (bisa jadi dari salah satu yang terikat pada atom nukleofil yang menyerang karbon karbonil) dan menjadi gugus -OH . Pada kondisi yang lebih asam, hasilnya sama, namun pada kondisi ini sebuah proton (dari suatu asam) mengikatkan diri pada salah satu dari pasangan electron bebas pada oksigen. Gugus karbonil sekarang bermuatan $+1$ dan dapat mengundang nukleofil yang lemah sekalipun (nukleofil kuat tidak dapat berada di dalam larutan yang sangat asam karena nukleofil kuat biasanya merupakan basa yang kuat dan tak bisa berkeliaran bebas di dalam larutan asam). Jadi, ketika nukleofil menyerang karbon karbonil dan membentuk ikatan, maka ikatan rangkap pada karbonil berubah menjadi gugus -OH . Kedua kondisi reaksi tersebut dapat dilihat pada reaksi berikut.

Kondisi pertama - dalam larutan yang sedikit asam: reaksi 2,4-dinitrofenilhidrazin dengan aseton.

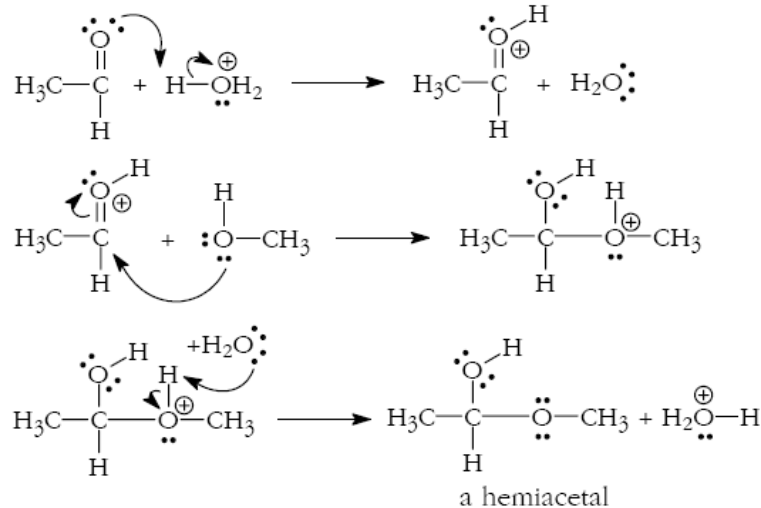


Pada reaksi di atas dapat dilihat bahwa terkadang produk yang dihasilkan tidak selalu yang dapat diisolasi. Produk ini dapat mengalami reaksi *eliminasi* dengan melepaskan gugus -OH yang telah terbentuk, kemudian atom hidrogen pada nitrogen lepas dan terbentuklah ikatan rangkap antara C dan N disertai pelepasan molekul air. Produk akhirnya sering dikenal sebagai 2,4-dinitrofenilhidrazon.



Perhatikan bahwa asam, H_3O^+ , dibutuhkan sebagai katalis untuk reaksi pertama di atas yang akan membentuk molekul air pada tahap pertama. Pada tahap kedua, molekul air yang kedua dihasilkan, namun molekul air ini terprotonasi dan membentuk H_3O^+ pada tahap ketiga, sehingga secara keseluruhan hanya dihasilkan satu molekul air. Ini adalah ciri H_3O^+ sebagai katalis, mempercepat laju reaksi tetapi tidak ikut terpakai habis dalam reaksi.

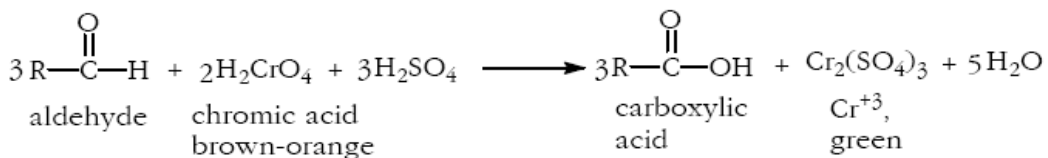
Kasus kedua - dalam larutan yang lebih asam: reaksi metanol dengan asetaldehid.



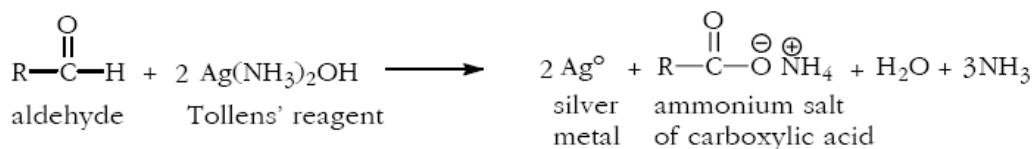
Pada tahap pertama mekanisme, katalis asam, H_3O^+ , memprotonasi oksigen pada gugus karbonil sehingga muatannya +1. Pada tahap kedua, protonates oksigen pada metanol yang bersifat sebagai nukleofil lemah mendonorkan sepasang elektronnya kepada karbon karbonil membentuk ikatan baru. Pada tahap ketiga, hemiasetal yang terprotonasi memberikan proton pada molekul air yang terbentuk pada tahap pertama membentuk ion hidronium. Reaksi ini dikatalisis oleh asam. Jika asetaldehid tidak diprotonasi oleh asam pada tahap pertama, reaksinya dengan metanol akan berlangsung sangat lambat karena metanol adalah nukleofil lemah. *Hemiasetal*, produk yang terbentuk dari reaksi antara alkohol dengan aldehyd atau keton, berperan penting dalam kimia karbohidrat. Gula, adalah senyawa polihidroksi aldehyd dan keton, sehingga gula memiliki dua gugs fungsi (karbonil dan hidroksi) yang dapat bereaksi satu sama lain membentuk hemiasetal. Hemiasetal ternyata dapat bereaksi dengan alkohol menghasilkan senyawa yang disebut *asetal*. Asetal memiliki suatu karbon tetrahedral yang terikat terikat pada 2 atom oksigen, dimana kedua atom oksigen ini masing-masing terikat pada atom karbon yang lain. Reaksi ini juga penting dalam kimia karbohidrat.

Mekanisme manapun yang sebenarnya berlangsung, reaksi ini biasanya secara umum dikatakan sebagai reaksi adisi nukleofilik.

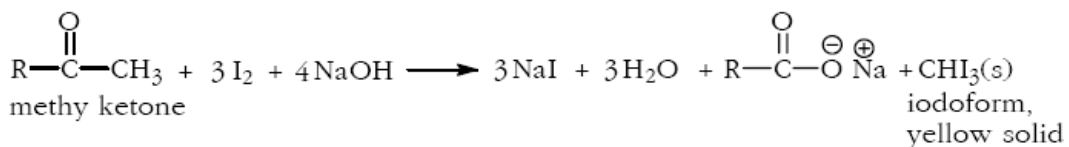
Aldehyd dapat dioksidasi oleh asam kromat, sedangkan keton tidak. Ketika aldehyd teroksidasi, akan terjadi perubahan warna dari coklat kemerahan menjadi hijau, karena kromat tereduksi menjadi Cr^{+3} . Inilah yang membedakan aldehyd dari keton.



Gugus fungsi lain, seperti alkohol primer dan sekunder juga dapat teroksidasi oleh asam kromat. Aldehyd juga dapat teroksidasi oleh reagen Tollens, suatu zat yang mengandung Ag^+ . Ion perak akan tereduksi menjadi logam perak. Ion logam adalah pengoksidasi yang lemah; aldehyd sangat mudah teroksidasi dan hasilnya akan terbentuk logam perak hasil reduksi dari ion Ag^+ .



Senyawa metil keton, tetapi bukan koton yang lain, akan teroksidasi oleh iod di dalam larutan natrium hidroksida. Metil keton akan teroksidasi menjadi asam karboksilat; juga akan terbentuk iodoform yang berwarna kuning, yang menjadi indikasi uji yang positif. Asetaldehid, tetapi bukan aldehyd yang lain, akan memberikan hasil positif juga terhadap uji ini, karena memiliki kemiripan dalam struktur dengan metil keton. Di samping itu, etanol (teroksidasi menjadi asetaldehid) dan alkohol sekunder yang dapat teroksidasi menjadi metil keton dapat juga memberikan hasil positif terhadap uji ini.



II. Peralatan dan zat

Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan

III. Cara kerja

Perhatian!!

Asam kromat sangat korosif! Jika Anda terkena zat ini, segera bilas anggota tubuh Anda yang terkontaminasi oleh air yang banyak! Segera cuci tabung reaksi Anda dengan air yang banyak setelah selesai melakukan uji Tollens, jangan dibiarkan begitu saja dalam waktu lama karena dapat menimbulkan ledakan/letupan!

Untuk uji 1 sampai dengan 4, beri label 5 buah tabung reaksi Anda dengan senyawa turunan aldehid dan keton yang tersedia di laboratorium ditambah dengan sampel zat tak dikenal yang diberikan oleh asisten. Untuk tiap uji berikut, mulailah dengan 5 tetes setiap sampel yang akan diuji di dalam tabung reaksi.

1. Uji Asam Kromat

Tambahkan 4 tetes larutan asam kromat, goyangkan tabung, lalu biarkan selama 10 menit. Perhatikan terjadi tidaknya perubahan warna dan catat berapa lama perubahan itu terjadi.

2. Uji Tollens

Siapkan reagen Tollens di dalam labu Erlenmeyer 25 mL dengan mencampurkan 5 mL larutan perak nitrat 9% dalam 5 mL larutan NaOH 10%. Terhadap campuran reaksi, tambahkan larutan amoniak 10% tetes demi tetes sambil digoyang, sampai terbentuk endapan coklat dari perak oksida mulai melarut; *jangan menambahkan amoniak berlebih!* (Dibuat oleh Analisis)

Larutkan 5 tetes senyawa yang telah ada di dalam tabung reaksi dengan *bis(2-etoksietil)eter* secara tetes demi tetes. Lalu tambahkan 2 mL reagen Tollens, kemudian tabung digoyang/diaduk. Tempatkan tabung reaksi di dalam penangas air 60°C selama 5 menit. Uji positif bagi aldehid adalah terbentuknya cermin perak pada tabung reaksi (jika tabung reaksi bersih); jika tabung reaksinya kotor, akan terbentuk endapan hitam. Catat pengamatan Anda! Cuci tabung reaksi segera dengan asam nitrat 1 M, lalu bilas dengan air yang banyak.

3. Uji Iodoform

Ke dalam tiap tabung reaksi yang mengandung sampel yang akan diuji, tambahkan 2 mL air, lalu goyang tabung reaksinya. Jika senyawanya tak larut, tambahkan dioksan tetes demi tetes sambil diaduk sampai campuran homogen. Tambahkan 2 mL larutan NaOH 6 M. Aduk. Kemudian tempatkan tabung reaksi di dalam penangas air 60°C selama 3 atau 4 menit, dan sambil tabung reaksi masih di dalam penangas air, tambahkanlah larutan I₂/KI tetes demi tetes sambil digoyang/diaduk (untuk hal ini, keluarkan sebentar tabung reaksi, lalu masukkan kembali ke dalam penangas), sampai warna coklatnya bertahan selama 2 menit di dalam tabung. Tambahkan larutan NaOH 6 M tetes demi tetes sambil digoyang, sampai warna coklat menghilang. Tetap simpan tabung reaksi dalam penangas air selama 5 menit. Lalu keluarkan tabung reaksi dari penangas dan amati isinya, apakah terdapat endapan kuning dari iodoform, yang menunjukkan keberadaan asetaldehid atau suatu metal keton. Catat hasilnya.

4. Uji 2,4- Dinitrofenilhidrazin

Tambahkan 20 tetes 2,4-dinitrofenilhidrazin ke dalam setiap tabung reaksi yang mengandung sampel yang diuji. Jika endapan tidak segera muncul, panaskan selama 5 menit di dalam penangas air 60°C. Catat hasil pengamatan Anda.

Identifikasi sampel tak dikenal yang Anda uji, berdasarkan data yang Anda peroleh, apakah senyawa tersebut termasuk aldehid atau keton, berikan penjelasannya!

IV. Tugas Pendahuluan (Pre-Lab)

- Tulis persamaan reaksi untuk reaksi-reaksi berikut:
 - reaksi Tollens dengan formaldehid
 - reaksi Fehling dengan heptaldehid
 - pembuatan senyawa adisi aseton-bisulfid
 - pembuatan benzaldehid fenilhidrazon
 - pembuatan sikloheksanol-oksime
 - pengujian iodoform terhadap 2-pentanon
- Tulis mekanisme reaksi kondensasi aseton dengan benzaldehid yang dikatalisa dengan basa!
- Dapatkan pengujian iodoform membedakan : metanol dari etanol, dan isopropanol dari n-butanol?Jelaskan.
- Apakah peranan dari natrium asetat di dalam pembuatan oksime?

Pustaka

- Mayo, D.W., Pike, R.M., Trumper, P.K., *Microscale Organic Laboratory*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1994
- Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., *Experiments and Techniques in Organic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992
- Williamson, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 3rd edition, Boston, 1999

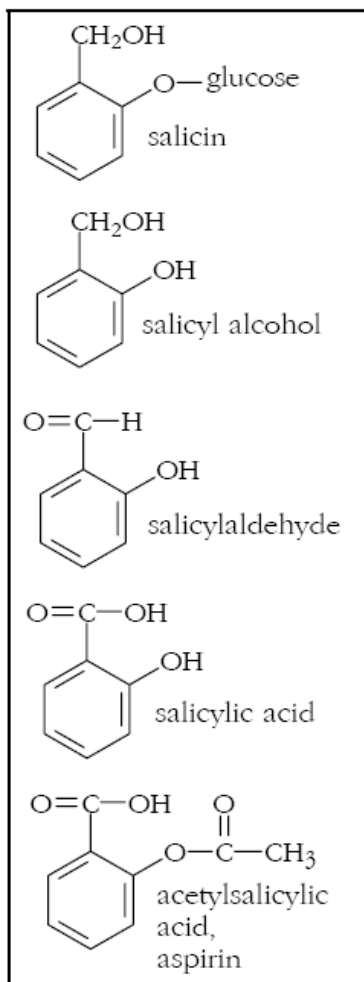
Percobaan-07

Esterifikasi Fenol: Sintesis Aspirin

Sasaran Percobaan

Pada akhir percobaan mahasiswa diharapkan dapat menjelaskan dan terampil dalam melakukan sintesis aspirin dari asam salisilat, sekaligus menentukan % rendemen hasil sintesis dan dapat menentukan kadar aspirin dalam suatu senyawa menggunakan metode titrasi asam basa.

I. Pendahuluan



Pada awal tahun 1800, seorang Egyptologist berkebangsaan Jerman bernama Georg Ebers membeli papirus dari seorang pedagang jalanan Mesir. Papirus Ebers, demikian kemudian dikenal, berisi koleksi resep-resep obat sebanyak 877 resep Mesir sejak 2500 SM. Di antara resep tersebut terdapat sebuah rekomendasi campuran daun pohon *myrtle*, yang berdaun hijau dan berbunga putih, untuk penyakit rematik dan sakit punggung. Hippocrates dari Kos (sekitar 400 SM), yang sering dianggap sebagai Bapak Pengobatan modern, merekomendasikan ekstrak the dari kulit pohon *willow* untuk pengobatan demam dan sakit penat. Sifat *antipyretic* (peredam demam) dan *analgesic* (penghilang rasa sakit) yang ditemukan dalam tanaman ini berasal dari senyawa *salicin* (dinamakan sesuai dengan nama Latin untuk pohon *willow* yaitu *Salix*), yang diisolasi oleh Johann Buchner pada tahun 1828 di University of Munich. Salicin merupakan kelompok senyawa yang dikenal sebagai *glikosida*. Glikosida adalah senyawa yang memiliki bagian gula (*glikosa*) yang terikat pada bagian non-glikosa (suatu *aglikon*). Aglikon dalam salisin adalah salicyl alcohol yang merupakan bentuk tereduksi sempurna dari asam salisilat. Pada tahun 1838, Raffaele Piria, yang bekerja di Sorbonne Paris, memisahkan salicin menjadi glukosa dan salisilaldehid melalui proses oksidasi dan hidrolisis. Kemudian beliau mengubah salisilaldehid, secara oksidasi, menjadi suatu asam berwujud kristal jarum tak berwarna, yang dinamakannya asam salisilat. Asam salisilat memiliki sifat antipiretik dan analgesik; sayangnya, senyawa ini terlalu keras terhadap bibir, kerongkongan dan perut. Pada tanggal 10 Agustus 1897, Felix Hoffmann, seorang kimiawan dari pabrik kimia Bayer, membuat sampel asam asetilsalisilat murni untuk pertama kalinya, yang oleh Bayer diberi nama dagang aspirin. Senyawa ini pun memiliki sifat-sifat analgesik dan antipiretik. Walaupun aspirin lebih ringan terhadap perut daripada asam salisilat, namun dapat menyebabkan perih lambung dan mual. Semenjak itu, aspirin telah digunakan untuk membantu pencegahan penyakit stroke dan kelainan jantung. Hal ini karena aspirin menghambat produksi prostaglandin, yang terlibat dalam pembentukan zat beku darah dan penimbul rasa sakit. Dalam percobaan ini Anda akan mencoba melakukan sintesis aspirin dari asam salisilat dan kemudian menentukan rendemennya.

II. Peralatan dan zat

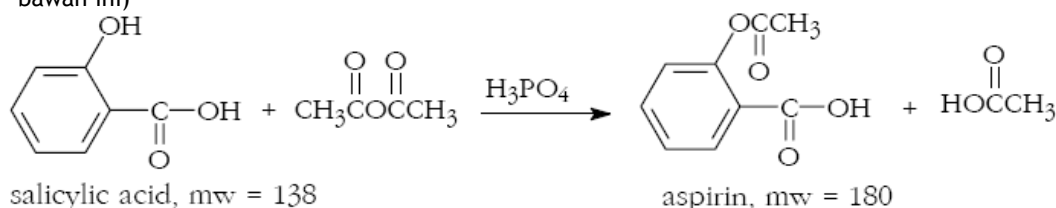
Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan

III. Cara kerja

Bagian I: Pembuatan Aspirin

1. Panaskan air dalam wadah penangas air.
2. Timbang sekitar 1,4 g asam salisilat dalam labu erlenmeyer 125 mL. Tambahkan 4 mL anhidrida asam asetat dengan cara sedemikian rupa sehingga dapat membilas serbuk asam salisilat yang menempel di dinding wadah.
3. Tambahkan dengan hati-hati (bekerjalah di ruang asam!) 5 tetes larutan 85% H_3PO_4 . Aduk larutan dengan batang pengaduk kaca.
4. Panaskan labu erlenmeyer berisi campuran reaksi tersebut dalam penangas air yang airnya telah dipanaskan selama 5 menit. Sebaiknya labu erlenmeyer dipegang dengan klem.
5. Setelah 5 menit, angkat labu erlenmeyer dari penangas air dan segera tambahkan 2 mL aqua dm.
6. Setelah 2 atau 3 menit, tambahkan lagi 20 mL aqua dm dan biarkan labu berisi campuran reaksi mencapai suhu kamar dan mulai mengalami kristalisasi. Pastikan bahwa kristal telah terbentuk sebelum melanjutkan ke tahap berikutnya. Anda dapat menggores dinding bagian dalam labu dengan batang pengaduk kaca untuk mempercepat pembentukan kristal, jika kristal tak juga muncul.

- Tambahkan 50 mL aqua dm dingin dan dinginkan labu beserta isinya dalam wadah penangas berisi es sehingga proses pembentukan kristal sempurna.
- Kumpulkan kristal yang diperoleh menggunakan corong Büchner yang telah dilapisi kertas saring. Cuci kristal dengan sedikit air dingin.
- Lakukan rekristalisasi untuk mendapatkan kristal yang lebih murni, dengan cara melarutkan kristal yang sudah terbentuk dalam 5 mL etanol (hati-hati alkohol mudah terbakar! Jauhkan dari sumber api!). Kemudian tambahkan 20 mL air hangat. Panaskan larutan sampai semua kristal tepat larut, dan kemudian biarkan larutan dingin sampai kembali terbentuk kristal. Saring kembali kristal dengan corong Büchner.
- Timbang kristal yang terbentuk sesudah dikeringkan di udara. Kemudian hitung rendemen hasil kristal asam asetilsalisilat (aspirin) yang diperoleh, dengan membandingkan berat hasil percobaan dengan berat hasil teoritis (berdasarkan perhitungan stoikiometrik, sesuai persamaan reaksi di bawah ini)



Perhitungan persen rendemen adalah sebagai berikut:

$$\% \text{ Rendemen} = \frac{\text{Hasil yang diperoleh dari percobaan}}{\text{Hasil teoritis berdasarkan stoikiometrik}} \times 100$$

Bagian II: Uji terhadap Aspirin

A. Uji Reaksi Pengkompleksan dengan Besi(III) klorida, FeCl_3

- Siapkan 3 buah tabung reaksi dan beri label masing-masing: asam salisilat, “my aspirin” yaitu hasil sintesis yang Anda lakukan, dan komersial aspirin. Tempatkan masing-masing sejumlah sampel dalam tiap tabung reaksi sesuai dengan labelnya.
- Tambahkan 20 tetes aqua dm ke dalam tiap tabung dan goyangkan untuk melarutkan sampel dalam tabung.
- Tambahkan 10 tetes larutan 10% FeCl_3 ke dalam tiap tabung. Amati perubahan warna larutan dan catat hasilnya. Warna ungu menunjukkan adanya asam salisilat dalam sampel.

B. Penentuan Titik Leleh Asam Salisilat dan Aspirin

- Siapkan dua tabung kapiler. Satu tabung kapiler diisi dengan sampel asam salisilat, tabung kapiler yang lain diisi dengan aspirin hasil sintesis.
- Pasang salah satu tabung kapiler di lubang pada *melting block*, kemudian panaskan secara perlahan alat *melting block* (lihat gambar di samping) di atas pemanas bunsen. Jangan lupa pasang termometer pada alat *melting block*. Amati perubahan suhu dan catatlah suhu awal ketika padatan kristal dalam tabung kapiler mulai meleleh. Catat pula suhu pada saat semua padatan telah berubah seluruhnya menjadi cair. Kedua suhu ini merupakan trayek titik leleh zat padat yang diukur. Ulangi pengerjaan ini pada tabung kapiler yang lain, tapi alat *melting block* harus dibiarkan dingin kembali (suhu kamar). Titik leleh aspirin menurut literatur adalah 136°C . Bandingkan hasil pengukuran titik leleh sampel aspirin Anda dengan data ini. Semakin kecil trayek titik leleh, semakin murni sampel Anda. Semakin dekat hasil pengukuran titik leleh sampel Anda dengan data literatur, menunjukkan semakin baik dan teliti Anda bekerja.

C. Analisis Kandungan Aspirin dalam Tablet Aspirin Komersial.

- Tempatkan dua tablet aspirin dalam sebuah labu erlenmeyer 125 mL. Hancurkan tablet aspirin dengan batang pengaduk kaca (atau hancurkan dulu kedua tablet, baru masukkan ke dalam labu erlenmeyer). Larutkan serbuk tablet aspirin dalam 10 mL etanol. Setelah larut seluruhnya, tambahkan 3 tetes fenoftalein dan aqua dm secukupnya sehingga volume total larutan menjadi 50 mL.
- lakukan titrasi menggunakan larutan baku NaOH 0,1 M sampai tercapai titik akhir titrasi, yaitu ketika terjadi perubahan warna indikator dalam larutan. Catat volume NaOH yang digunakan. Hitung massa asam asetilsalisilat (aspirin) per tablet. Menurut Peraturan FDA, kekuatan tablet aspirin ditentukan oleh minimal 5 *grains* asam asetilsalisilat (1 *grain* = 0.0648 gram). Aspirin (asam asetilsalisilat, $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$, bereaksi dengan NaOH dengan perbandingan mol 1 : 1, sehingga jumlah mol NaOH yang digunakan dalam titrasi sama dengan jumlah mol aspirin dalam tablet. Apakah tablet aspirin yang Anda analisis sesuai dengan peraturan FDA?

IV. Tugas Pendahuluan (Pre-Lab)

- Hitunglah hasil teoritis asam asetilsalisilat (dalam gram) berdasarkan persamaan reaksi yang terdapat dalam modul “pembuatan Aspirin” (kerapatan anhidrida asetat = 1,080 g/mL)!
- Jika Anda memperoleh produk hasil sintesis sebanyak 1,352 g, hitunglah persen rendemen aspirin! Berikan penjelasan ilmiah mengenai hasil non-ideal ini!

3. Jika Anda memperoleh produk hasil sintesis sebanyak 1,934 g, hitunglah persen rendemen aspirin! Berikan pula penjelasan ilmiah terhadap hasil non-ideal ini!
4. Cisplatin $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, suatu senyawa yang digunakan untuk terapi kanker, dibuat berdasarkan reaksi amonia dengan kalium tetrakloroplatinat: $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Berapa gram cisplatin yang akan terbentuk dari 55,8 g K_2PtCl_4 dan 35,6 g NH_3 jika reaksi berlangsung dengan rendemen 95%?

Pustaka

- Borer L.L., and Barry, E., Experiments with Aspirin, *J. Chem. Ed.*, 77(3), 2000, p.354
Pasto, D., Johnson, C., Miller, M., Experiments and Techniques in Organic Chemistry, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992, p.485
Wilcox, C.F., and Wilcox, M.F., Experimental Organic Chemistry: A Small Scale Approach, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey, 1998, p.485
Williamson, Macroscale and Microscale Organic Experiments, 3rd edition, Boston, 1999

Percobaan-08

ISOLASI ETIL-*p*-METOKSI SINAMAT DARI KENCUR (*Kaemferia galanga* L.) DAN SINTESIS ASAM *p*-METOKSISINAMAT Sintesis Turunannya dan Penetapan Struktur

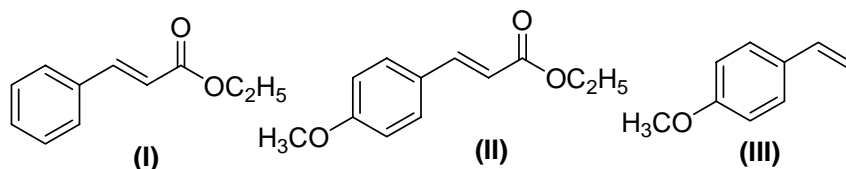
Sasaran percobaan

Setelah melakukan percobaan ini mahasiswa harus dapat:

1. Menjelaskan prinsip dasar dan teknik isolasi dengan cara perkolasi
2. Melakukan pemisahan dan pemurnian hasil isolasi dari bahan tumbuhan
3. Mahir dalam menganalisis data spektroskopi UV & IR dan data fisik senyawa yang dihasilkan dibandingkan standar

I. Pendahuluan

Kencur (*Kaemferia galanga* L.) merupakan tanaman tropis yang banyak tumbuh di kebun dan pekarangan, digunakan sebagai bumbu dapur dan termasuk salah satu tanaman obat tradisional Indonesia. Senyawa kimia yang terkandung didalamnya antara lain etil *p*-metoksi sinamat (II) sebagai komponen utama, etil sinamat (I), *p*-metoksistiren (III) dll. Kadar etil *p*-metoksi sinamat dalam kencur cukup tinggi (tergantung spesiesnya) bisa sampai 10 %, karena itu dengan mudah bisa diisolasi dari bagian umbinya menggunakan pelarut petroleum eter atau etanol.



Salah satu reaksi yang mudah dilakukan terhadap etil-*p*-metoksi sinamat adalah menghidrolisisnya menghasilkan asam *p*-metoksi sinamat. Sedangkan transformasi gugus ester dapat dilakukan melalui halida asam yang jauh lebih reaktif untuk ditransformasikan menjadi gugus lain yang ditargetkan.

II. Peralatan dan Zat

Cari dan susunlah sendiri peralatan dan zat yang digunakan sesuai dengan eksperimen yang dilakukan.

III. Cara Kerja

A. Isolasi etil *p*-metoksisinamat

Ke dalam labu bundar 250 mL masukkan sekitar 15 g serbuk kencur, kemudian tambahkan sekitar 100 mL heksana hingga selapis heksana terdapat di atas permukaan serbuk kencur. Pasang kondensor refluks pada labu bundar dan lakukan refluks dalam penangas air selama 30 menit. Saring campuran kencur yang telah direfluks ke dalam labu bundar 100 mL, lakukan distilasi sederhana terhadap filtrat dalam labu bundar tersebut dalam penangas air sampai tersisa sekitar 10 mL larutan dalam labu. Dinginkan labu pada suhu kamar hingga terbentuk kristal berwarna putih, jika belum terbentuk kristal juga, dinginkan labu dalam penangas es. Saring padatan kristal putih yang terbentuk dengan corong Buchner. Timbang kristal dan hitung rendemennya. Rekrystalisasi dilakukan dalam petroleum eter atau n-heksana, kemudian diukur titik lelehnya dan bandingkan dengan literatur. (Lit. 48 -50° C)

B. Hidrolisis etil *p*-metoksi sinamat

2,5 g Etil *p*-metoksi sinamat dilarutkan dalam 5 mL etanol dalam labu bulat 100 mL. Tambahkan 1,25 g NaOH dan 20 mL air, campuran reaksi direfluks selama 30 menit kemudian dinginkan dalam suhu kamar. Netralkan dengan HCl encer menghasilkan kristal putih, saring dengan corong Buchner dan kristal yang diperoleh dicuci dengan air. Rekrystalisasi dilakukan dengan pelarut metanol. ukur titik lelehnya dan bandingkan dengan literatur (Lit. 174° C)

C. Pembuatan asam sinamat

Panaskan campuran yang terjadi dari 2 g benzaldehid, 3 g asam malonat, 6 mL piridin dan 4 tetes piperidin, di dalam penangas air selama 1 jam. Selama pemanasan ini karbondioksida akan dibebaskan. Pendidihan campuran tersebut dilanjutkan selama beberapa menit. Dinginkan dan tambahkan ke dalamnya 40 g butiran es dan 20 mL larutan HCl 5 M. Saring hasil reaksi, cuci dengan air es dan rekrystalisasi dengan air atau etanol atau campuran air-etanol. Ukur titik leleh serta spektrum UV dan IR-nya.

D. Pemeriksaan kromatografi lapis tipis (KLT)

Sampel kristal hasil isolasi dan hasil hidrolisis masing-masing dilarutkan dalam petroleum eter atau n-heksan, menggunakan kapiler totolkan pada pelat KLT ukuran 2 x 5 cm, pada jarak 0,5 cm dari bawah,

gunakan etil-*p*-metoksi sinamat dan asam *p*-metoksi sinamat standar sebagai pembanding. Masukkan dalam chamber yang telah dijenuhkan dengan eluen kloroform, pengamatan bercak dilakukan dengan melihatnya dibawah lampu UV atau dimasukkan kedalam chamber iodium. Hitung Rf dan bandingkan dengan standar.

Kristal hasil isolasi dan hasil hidrolisis masing-masing dilarutkan dalam metanol kemudian dibuat spektrum ultravioletnya pada daerah panjang gelombang 200 - 350 nm.

Kristal hasil isolasi dan hasil hidrolisis dibuat pelet dengan KBr kering, kemudian dibuat spektrum inframerahnya.

IV. Tugas Pendahuluan

1. Cari informasi mengenai senyawa-senyawa yang dapat diisolasi dari tumbuhan kencur beserta manfaat yang sudah diketahui !
2. Tuliskan cara-cara transformasi senyawa-senyawa yang dapat diturunkan dari minimal 3 senyawa hasil isolasi kencur !
3. Cari dan lampirkan spectrum UV dan IR standar dari etil-*p*-metoksisinamat. Jelaskan analisis anda terhadap spektrum tersebut !

Pustaka

Skripsi, Tesis, Disertasi mengenai isolasi senyawa-senyawa dari tumbuhan *Kaempferia galanga* L.