

THE DISTRIBUTION OF COMMERCIAL CROWN ETHER DC18C6 AND THE EXTRACTION STUDY OF ALKALI AND EARTH ALKALI METALS

Distribusi Eter Mahkota DC18C6 Komersial dan Studi Ekstraksi Logam Alkali dan Alkali Tanah

Bambang Rusdiarso*

*Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University,
Sekip Utara, Yogyakarta, Indonesia 55281*

Received 13 January 2007; Accepted 1 March 2007

ABSTRACT

Distribution of A and B isomers of crown-ether DC18C6 on their organic and water phases (chloride, nitrate and sulphocyanide salts) and extraction of alkali and earth alkali metals has been studied. In LiCl 0.1 M environment, lithium extraction could be ignored. The presence of extracted potassium metal may affect the crown ether DC18C6 distribution albeit only a little. In KNO₃ 0.1 M environment, the distribution coefficient values (d) were 6.1 and 10.3 for A and B isomers, respectively ; while in KCl 0.1 M environment the values were 4.9 and 11.8, respectively. In KSCN 0.1 M, d values for A and B isomers were 40.4 and 36.6, respectively, which were higher than the value obtained from both KNO₃ and KCl 0.1 M environments. Caesium metal extraction using DC18C6 occurred weakly, up to only 5%. Strontium extraction using DC18C6 achieved better yield than the caesium extraction. The percentage of extraction increased under organic solvent according to the following: toluene (4%) < chloroform (28%) < TBP (35%).

Keywords: distribution, crown-ether DC18C6, extraction.

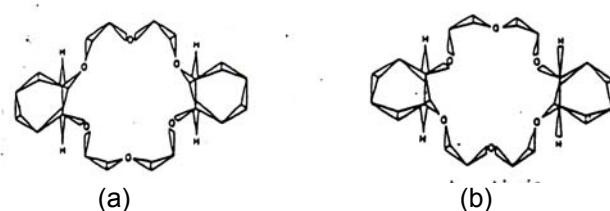
PENDAHULUAN

Ekstraksi logam alkali tanah dengan eter mahkota netral atau asam sangat sedikit dipelajari dibandingkan dengan ekstraksi logam alkali [1-2]. Sebagian besar eksperimen ekstraksi logam–logam alkali dan alkali tanah dilakukan dalam bentuk garam pikrat atau dalam suasana basa [3-7]. Kondisi penelitian seperti ini hanya memiliki sedikit hubungan dengan kondisi hidrometalurgi (lingkungan asam, anion mineral). Sebaliknya studi ekstraksi logam alkali dan alkali tanah dengan eter mahkota, dengan kehadiran ion nitrat dalam fase air, lebih nyata penerapannya dalam industri [8]. Namun diketahui bahwa ion-ion nitrat maupun yang terhidrat, hanya sebagian saja yang dapat dipindahkan ke fase organik, meskipun masih lebih baik dari pada ion-ion klorida.

Ekstraktan yang paling dikenal untuk ekstraksi alkali dan alkali tanah adalah senyawa makro siklik tipe kriptan dan eter mahkota [9-10]. Kekhususan dan keuntungan ekstraktan ini karena mempunyai koordinat-koordinat netral yang dapat membentuk senyawa kompleks alkali dan alkali tanah lebih kuat dari pada koordinat-koordinat anionik dengan tipe etilen diamin tetra asetat atau β -diketon. Logam alkali dan alkali tanah yang paling mudah diekstraksi adalah logam-logam yang memiliki ukuran yang memungkinkan inklusi (masuk) ke dalam rongga eter mahkota [11-12]. Hal yang paling penting dalam ekstraksi adalah intensitas dan interaksi elektrostatik antara kation alkali atau alkali

tanah dengan eter mahkota. Besarnya koefisien distribusi dan ekstraksi bergantung pada besarnya beberapa parameter, misalnya kadar keasaman, kekuatan ionik, konsentrasi dan sifat ion fase cair, muatan ion logam, konsentrasi dan keasaman fase organik, sifat pelarut, dan struktur ekstraktan.

Sebelum studi ekstraksi, perlu dipelajari distribusi ekstraktan antara fase organik dan fase air. eter mahkota DC18C6, memiliki struktur hampir sama dengan eter mahkota 18-crown-6 (18C6) dan dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), yaitu merupakan eter mahkota dengan 6 oksigen. eter mahkota ini diperoleh secara komersial dengan hidrogenasi katalitik DB18C6 [13-15]. DC18C6 komersial merupakan campuran isomer cis syn cis (A) dan cis anti cis (B) (Gambar 1). Identifikasi stereokimia isomer A dan isomer B tidaklah mudah. Interpretasi spektra–spektra NMR ¹H dan NMR ¹³C menghasilkan kesimpulan yang berbeda, yaitu campuran isomer *trans cis trans* dan *trans anti trans*



Gambar 1. Struktur DC18C6 (a) Isomer A dan (b) Isomer B

* Tel/Fax : 0062-274-545188; Email address : brusdi@ugm.ac.id

menurut NMR ^1H [16] dan campuran *cis syn cis* dan *cis anti cis* menurut NMR ^{13}C [17]. Namun analisis struktur dengan sinar X pada kompleks barium tiosianat dengan isomer A [17] dan natrium bromida dengan isomer B [18-19] menunjukkan bahwa isomer A (*cis syn cis*) dan isomer B (*cis anti cis*), mempunyai struktur seperti pada Gambar 1.

Untuk memperoleh eter mahkota DC18C6 komersiel dapat juga dilakukan dengan sintesis langsung isomer trans *anti trans* [19] dan *trans syn trans* [20-21].

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini: DC18C6 komersial, isomer A, isomer B, tri butil phospat (TBP), toluen, kloroform, litium klorida, natrium klorida, kalium klorida, natrium nitrat, kalium nitrat, kalium sulfosianida, cesium nitrat, stronium nitrat. Semua bahan kimia yang digunakan berkualitas analitik dari Merck.

Alat

Alat yang dipergunakan dalam penelitian ini dapat dikelompokkan menjadi dua bagian yaitu alat gelas: labu ekstraksi, labu ukur, pipet, pengaduk magnetik, pH meter, penyaring Buchner dan instrumen: Spektrofotometer serapan atom.

Prosedur Kerja

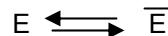
Pelaksanaan penelitian distribusi antara fase organik dan fase air dan ekstraksi dilakukan dengan cara mencampurkan sejumlah volume yang sama fase air dan fase organik (5 mL) dalam suatu tabung tertutup rapat dan dimasukkan ke dalam *water bath* pada temperatur 25 °C. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan pengaduk magnetik. Fase organik dibuat dengan melarutkan eter mahkota DC18C6 dalam solven tertentu, misalkan TBP yang dijenuhkan dengan air, dan fase air merupakan larutan garam logam alkali (lithium, kalium, cesium) atau alkali tanah (stronium). Setelah pengadukan selama 15 menit, kedua fase tersebut dipisahkan. Fase air diambil dan diproses untuk ditentukan konsentrasi logamnya dengan metode spektroskopi serapan atom.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Distribusi Eter Mahkota DC18C6

Penggambaran distribusi suatu ekstraktan eter mahkota (E) di antara fase organik dan fase air umumnya dapat digambarkan dalam tiga kesetimbangan berikut :

Kesetimbangan distribusi antara dua fase:



$$\text{konstanta distribusi, } K_d = \frac{[\text{E}]}{[\overline{\text{E}}]}$$

Kesetimbangan penggabungan eter mahkota (E) dalam fase organik :



$$\text{konstanta penggabungan, } K_n = \frac{[\text{E}_n]}{[\overline{\text{E}}]^n}$$

Kesetimbangan kompleksasi ion logam alkali atau alkali tanah, T^{t+} oleh eter mahkota dalam fase air



$$\text{konstanta kompleksasi, } K_c = \frac{[\text{ET}^{t+}]}{[\text{E}][\text{T}^{t+}]}$$

Distribusi E diantara kedua fase dirumuskan oleh koefisien distribusi d, sebagai berikut

$$d = \frac{[\overline{\text{E}}]_{\text{total}}}{[\text{E}]_{\text{total}}}$$

$$\text{Jadi } d = \frac{[\overline{\text{E}}] + 2[\overline{\text{E}}_2] + 3[\overline{\text{E}}_3] + \dots + n[\overline{\text{E}}_n]}{[\text{E}] + [\text{ET}^{t+}]}$$

Dengan membagi persamaan dengan E, persamaan tersebut dapat dinyatakan :

$$d \approx \frac{[\overline{\text{E}}]}{[\text{E}]} + \frac{2[\overline{\text{E}}_2]}{[\text{E}]} + \frac{3[\overline{\text{E}}_3]}{[\text{E}]} + \dots + \frac{n[\overline{\text{E}}_n]}{[\text{E}]}$$

atau

$$d = \frac{K_d + n \sum_2^n n K_c K_d [\overline{\text{E}}]^{n-1}}{1 + K_c [\text{T}^{t+}]}$$

Untuk konsentrasi-konsentrasi eter mahkota E yang lemah, dapat diabaikan formasi agregat dalam fase organik, sehingga koefisien distribusi d dapat dituliskan :

$$d = \frac{K_d}{1 + K_c [\text{T}^{t+}]}$$

Jika konsentrasi dalam ion logam T^{t+} 1 M dan $[\text{T}^{t+}] = 0$, persamaan dari koefisien distribusi d menjadi :

$$d = \frac{K_d}{1 + K_c}$$

Pada eter mahkota yang diteliti DC18C6 komersial, isomer A dan isomer B, menunjukkan distribusi yang berbeda untuk zat pelarut yang sama (TBP), dengan memvariasikan elektrolit yang ada dalam sistem. Koeffisien distribusi (d) eter mahkota (E) dapat dijelaskan dalam tiga persamaan berikut :





Dimana $d = K_d(1+[T^{t+}]K_c)^{-1} + [T^{t+}][X]^{-t}K_c K_e(1+[T^{t+}]K_c)^{-1}$
dan T^{t+} = alkali atau alkali tanah, dan

X^- = anion mineral

Pada Gambar 2, telah dibandingkan distribusi eter mahkota DC18C6, isomer A dan isomer B di antara DC18C6 dalam pelarut TBP dan fase air LiCl 0,1 M dan KCl 0,1 M. Dalam lingkungan LiCl 0,1M, ekstraksi LiCl dapat diabaikan, maka $d = K_d(1 + 0,1 K_c)^{-1}$. Dengan $K_c = 105$ [22], dapat dihitung K_d (isomer A) = 65,8 dan K_d (isomer B) = 72,7. Dalam lingkungan KCl 0,1 M dapat diselesaikan, contohnya $K_e = 4 - 8$ dalam kloroform [23], maka

$$d = K_d(1 + 0,1 K_c)^{-1} + 0,01 K_c K_e (1 + 0,1 K_c)^{-1}$$

$$d = M + N,$$

$$\text{dengan } M = K_d(1 + 0,1 K_c)^{-1}$$

$$N = 0,01 K_c K_e (1 + 0,1 K_c)^{-1}$$

Untuk $K_e = 5 - 10$ dan $K_c = 100$, harga $N = 0,5 - 1$ dan untuk $K_d \approx 60$ dan $K_c = 100$ diperoleh $M = 6$, maka koefisien distribusi $d \approx 6,5 - 7$. Harga $[N]$ kecil dibandingkan $[M]$, menunjukkan adanya ekstraksi sedikit mempengaruhi distribusi eter mahkota DC18C6.

Dari penelitian ditemukan harga $d = 4,9$ (isomer A) dan 11,8 (isomer B). Dalam hipotesa ini, $K_c < 10$, maka $d \approx M$. Konstanta-konstanta distribusi K_d yang dihitung adalah K_d (isomer A) = 56,1 dan K_d (isomer B) = 62,5. Terlihat bahwa kompleksasi ion K^+ lebih kuat dibandingkan dengan Li^+ , dapat dinyatakan koefisien distribusi yang lebih lemah dari eter mahkota di lingkungan KCl dari pada di lingkungan LiCl. Isomer B nampak sedikit lebih lipofil dari pada isomer A. Kekuatan hidratisasi ion Cl^- mengakibatkan ekstraksi-ekstraksi KCl dan LiCl menjadi sukar atau lemah.

Dalam lingkungan KNO_3 0,1 M, harga koefisien distribusi d masing-masing sebesar 6,1 (isomer A) dan 10,3 (isomer B) dibandingkan dengan 4,9 (isomer A) dan 11,8 (isomer B) dalam lingkungan KCl 0,1 M. Ekstraktibilitas yang lebih baik dalam lingkungan KNO_3 dapat diterjemahkan oleh suatu keadaan N yang lebih tinggi, maka d lebih tinggi : ini merupakan contoh kasus untuk isomer A. Hal yang sebaliknya terjadi pada isomer B, sehingga N dapat diabaikan.

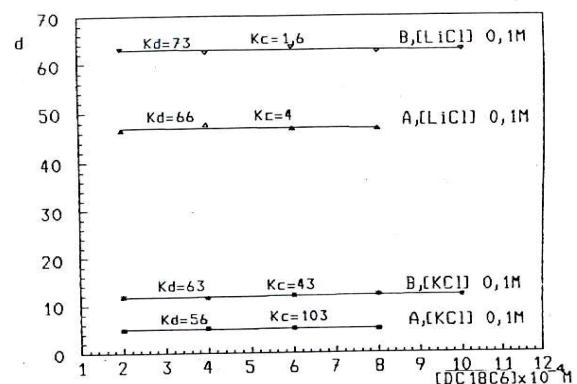
Untuk isomer A, diperoleh :

$$d(\text{KNO}_3) - d(\text{KCl}) = 0,01 K_c K_e (\text{KNO}_3) (1 + 0,1 K_c)^{-1}$$

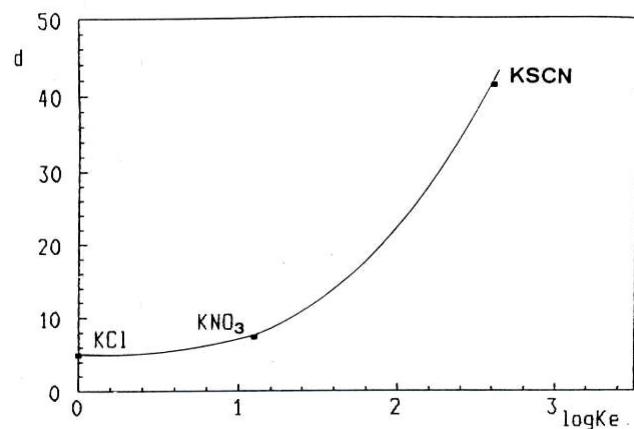
dimana $K_e = 13$.

Dalam lingkungan KSCN 0,1 M, harga-harga d , 40,4 dan 36,6 untuk isomer A dan isomer B DC18C6 lebih tinggi dari -harga yang diperoleh dalam lingkungan KCl atau KNO_3 , yang dapat diterjemahkan "N" sangat penting dibandingkan "M".

Dengan mengambil harga $K_c = 105$ dan 43 [22] dan harga $K_d = 56,1$ dan 62,5 masing-masing untuk



Gambar 2. distribusi DC18C6, isomer A dan B, di antara TBP dan fase air LiCl 0,1 M dan KCl 0,1 M



Gambar 3. Pengaruh ekstraksi KX pada koefisien distribusi DC18C6 (A) $\text{KX}] = 0,1 \text{M}$, $K_d = 56$, $K_c = 105$, dan pelarut TBP

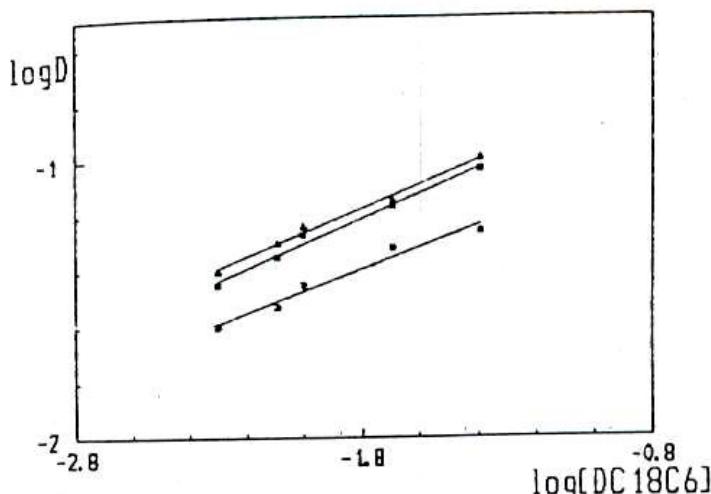
harga isomer A dan B, perhitungan menghasilkan $K_e = 390$ ($\log \approx 2,6$) dan 300 ($\log \approx 2,5$).

Efek dari ekstraksi KX dalam TBP tersebut diatas, distribusi eter mahkota DC18C6 (isomer A) diilustrasikan berdasarkan Gambar 3. Terlihat bahwa ekstraksi KX dan distribusi DC18C6 bertambah dengan urutan : $\text{KCl} < \text{KNO}_3 < \text{KSCN}$. Disini dijelaskan oleh hidratisasi yang lebih lemah dari ion-ion sulfosianida dari pada ion-ion nitrat atau klorida.

Untuk isomer A dan B sudah dapat ditentukan harga-harga konstanta, K_e (isomer A) = $74,0 \pm 0,5$ dan K_e (isomer B) = $76,9 \pm 0,5$ KSCN Molar, dan $K_e = 4,8 - 5,5$ dengan KNO_3 atau $K_e = 1 - 33$ dengan KCl (isomer A dan B). Tabel 1 menginformasikan harga-harga koefisien distribusi eter mahkota DC18C6 (isomer A dan B) diantara TBP dan berbagai lingkungan fase air yang dibandingkan dengan harga-harga yang diperoleh dengan pelarut-pelarut lain, seperti toluen [24] dan kloroform [23]

Tabel 1 : Harga koefisien distribusi (d) DC18C6, isomer A dan B

E	Pelarut	Fase air	Log D	Ref.
DC18C6 campuran Komersiel	Toluen	(CH ₃) ₄ NCl 1M	2,30	24
	Toluen	KCl 1M	0,60	24
	Kloroform	LiCl 0,1M	3,10	23
DC18C6 isomer A	TBP	LiCl 0,1M	1,61	Penelitian ini
	TBP	KCl 0,1M	0,69	
	TBP	KNO ₃ 0,1M	0,78	
	TBP	KSCN 0,1M	1,60	
	TBP	LiCl 1M	1,46	
	TBP	KCl 1M	0,48	
	TBP	KNO ₃ 1M	0,75	
	TBP	KSCN 1M	1,86	
DC18C6 Isomer B	TBP	LiCl 0,1M	1,80	“
	TBP	KCl 0,1M	1,07	
	TBP	KNO ₃ 0,1M	1,01	
	TBP	KSCN 0,1M	1,56	
	TBP	LiCl 1M	1,69	
	TBP	KCl 1M	0,68	
	TBP	KNO ₃ 1M	0,82	
	TBP	KSCN 1M	1,88	



Gambar 4. Ekstraksi cesium dengan DC18C6 pelarut TBP, dengan adanya NaNO₃ (*NaNO₃ 1 M, □NaNO₃ 2 M, △NaNO₃ 3 M)

Ekstraksi Cesium

Pelarut yang digunakan dalam penelitian adalah TBP (tri butil fosfat), toluen, kloroform, campuran dengan perbandingan 50/50 (dalam volume) : TBP/toluen, TBP/kloroform. Dengan atau tanpa eter mahkota DC18C6, tidak ada ekstraksi yang dapat teramat dengan pelarut toluen dan terjadi pengendapan dengan pelarut kloroform. Oleh sebab itu, penggunaan kedua pelarut tersebut tidak dilanjutkan.

Dengan menggunakan pelarut TBP dan dengan absennya eter mahkota DC18C6, ekstraksi mencapai sekitar 1,7%. Ekstraksi mencapai kira-kira 5% dengan

kehadiran eter mahkota DC18C6 10⁻² M, [NaNO₃] = 3 M. Ekstraksi menurun menjadi 2,3% dan 0,9% untuk masing –masing campuran TBP-kloroform dan TBP-toluен.

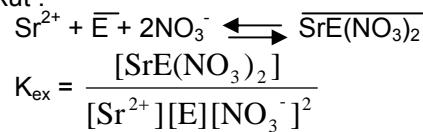
Gambar 4, menjelaskan pengaruh konsentrasi eter mahkota DC18C6 dan konsentrasi natrium nitrat pada ekstraksi cesium dalam TBP. Terlihat kenaikan bersamaan dengan semakin naiknya harga dari dua parameter, sesuai ekstraksi suatu spesies DC18C6.Cs⁺, NO₃⁻. Meskipun demikian lemahnya ekstraksi tidak memungkinkan untuk mendapatkan hasil analisis kuantitatif.

Penggantian natrium nitrat dengan natrium tetrafluoroborat meningkatkan secara samar ekstraksi cesium yang terjadi meskipun hanya 5% - 13% dalam kondisi eksperimen yang sama. Jelaslah bahwa ekstraksi cesium dalam TBP dengan eter mahkota seperti DC18C6, tidak akan dapat dikembangkan tanpa penambahan pada sistem suatu anion yang berkarakter lipofil.

Ekstraksi Stronsum

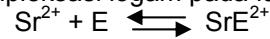
Eter mahkota dengan jenis 18C6 membentuk formasi dengan logam-logam alkali tanah, kompleks inklusif stoikiometri 1:1 [1, 25, 26].

Pada ekstraksi Sr²⁺ dengan adanya anion nitrat oleh ekstraktan DC18C6, disimbolkan E, secara umum persamaan reaksi ekstraksi dapat dituliskan sebagai berikut :



Kesetimbangan ini mampu membentuk tiga kesetimbangan lain :

Kompleksasi logam pada fase air :



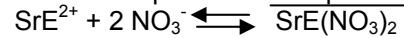
$$K_c = \frac{[\text{SrE}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{E}]}$$

Distribusi ekstraktan antara dua fase :



$$K_d = \frac{[\overline{\text{E}}]}{[\text{E}]} [\text{E}] / [\overline{\text{E}}]$$

Ekstraksi triplet – ion oleh pelarut



$$K_e = \frac{[\text{SrE}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{SrE}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2}$$

$$\text{Dimana hubungan : } K_{\text{ex}} = \frac{(K_e K_c)}{K_d}$$

Hubungan persamaan tersebut menunjukkan bahwa kompleksitas pada fase air bukan satu-satunya

faktor penentu besarnya harga konstanta ekstraksi, tetapi harus juga mempertimbangkan secara sama lipofil ligan yang dihubungkan dengan lipofil pasangan ion yang dihasilkan, begitu juga dengan stabilitas pasangan ion tersebut.

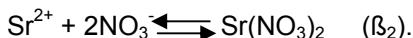
Jika ditetapkan logamnya dan ekstraktannya, maka harga K_c bersifat tetap atau tertentu. Dengan demikian haruslah K_e dan K_d dioptimalkan untuk meningkatkan ekstraksi. K_d hanya bergantung pada jenis pelarut dan kebergantungan pada lipofil dan stabilitas pasangan ion tersebut.

Jika hanya mempertimbangkan kesetimbangan ekstraksi yang dikemukakan sebelumnya dapat ditunjukkan bahwa jika $D = \frac{[Sr]}{[Sr]}$, didapat persamaan

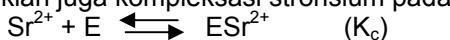
$$\log D = \log K_{ex} + \log [E] + 2\log [NO_3^-]$$

Fungsi $\log D = f(\log [E])$ pada $[NO_3^-]$ konstan dan $\log D = f(\log [NO_3^-])$ pada $[E]$ konstan harus merupakan garis lurus dengan kemiringan (slop) masing-masing 1 dan 2.

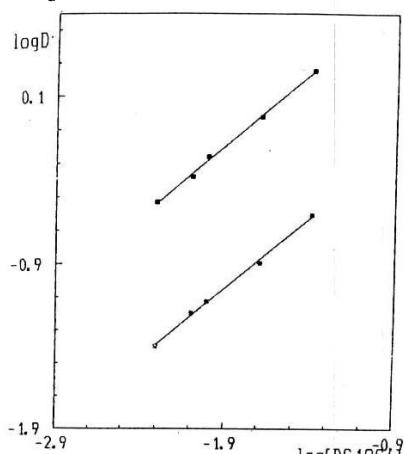
Grafik $\log D = f(\log [E])$ yang diperoleh dari penelitian ditunjukkan pada Gambar 5. Kemiringan yang diperoleh ternyata lebih rendah dari harga secara teori, oleh sebab itu sebaiknya diperhitungkan kesetimbangan lain yang terjadi untuk menjelaskan langkah-langkah yang telah diteliti, misalnya : interaksi ion Sr^{2+} dengan ion NO_3^- pada fase air



dimana harga $\beta_1 = 1,12$ dan $\beta_2 = 0,50$ (kekuatan ionik 1 M) dan $\beta_1 = 1,16$ dan $\beta_2 = 0,72$ (kekuatan ionik 3 M), demikian juga kompleksasi stronsium pada fase air



dengan $K_c \approx 1000$ ($\log K_c = 3,2$ untuk isomer A DC18C6 [27]) dan $K_d \approx 64$



Gambar 5. Ekstraksi stronsium dengan DC18C6 pada $[NO_3^-]$ konstan 3NaNO_3 3 M, 1NaNO_3 1 M

Dengan memperhitungkan kompleksasi stronsium pada fase air oleh eter mahkota (E) dan interaksi Sr^{2+} dengan NO_3^- , diperoleh suatu persamaan :

$$[Sr] = [Sr^{2+}] + [SrNO_3^+] + [Sr(NO_3)_2] + [ESr^{2+}]$$

dengan

$$[ESr^{2+}] = K_c[E][Sr^{2+}] = K_c K_d^{-1} [E][Sr^{2+}]$$

$$[SrNO_3^+] = \beta_1 [NO_3^-][Sr^{2+}]$$

$$[Sr(NO_3)_2] = \beta_2 [NO_3^-]^2 - [Sr^{2+}]$$

dimana

$$D = \frac{[ESr(NO_3)_2][Sr^{2+}]^{-1}(1 + \beta_1[NO_3^-] + \beta_2[NO_3^-]^2)}{+ K_c K_d^{-1} [E]}$$

dan

$$K_{ex} = D([E]^{-1}[NO_3^-]^2)[1 + \beta_1[NO_3^-] + \beta_2[NO_3^-]^2 + K_c K_d^{-1} [E]]^{-1}$$

$$\log K_{ex} = \log D + \log \{(1 + \beta_1[NO_3^-] + \beta_2[NO_3^-]^2)([E]^{-1}[NO_3^-]^2)^{-1} + K_c (K_d [NO_3^-]^2)^{-1}\}$$

Untuk $[NaNO_3] = 1$ M, dan diambil $[NO_3^-] = 1$, diperoleh

$$\log K_{ex} = 1,70 - 0,05$$

Untuk $[NaNO_3] = 3$ M, dan diambil $[NO_3^-] = 3$ diperoleh $\log K_{ex} = 1,80 - 0,05$

Harga K_{ex} yang ditemukan tersebut adalah dibawah yang diperkirakan karena dua faktor tidak diperhitungkan yaitu : kompleksasi natrium pada fase air oleh DC18C6, dan aktivitas nyata ion-ion nitrat dan natrium



dengan $K_c(ENa^+) = 40$ (isomer A dari DC18C6 [28]

Jika ditegakkan prinsip kesetimbangan massa eter mahkota, untuk volume yang sama dari kedua fase akan diperoleh.

$$[\overline{E}]_i = [\overline{ESr(NO_3)_2}] + [\overline{E}] + [E] + [ESr^{2+}] + [ENa^+]$$

$$[\overline{E}]_i - [\overline{Sr}] = [E] (K_d + 1 + K_c [Sr^{2+}] + K_c [ENa^+] [Na^+])$$

Dimana

$$[E] = K_d [\overline{E}]$$

$$= K_d \{([\overline{E}]_i - [\overline{Sr}]) (K_d + 1 + K_c [Sr^{2+}] + K_c [ENa^+] [Na^+])^{-1}\}$$

$$= Q ([\overline{E}]_i - [\overline{Sr}])$$

Untuk $[NaNO_3] = 1$ M, jika ditetapkan $Q = 1$ diperoleh $\log K_{ex} = 1,70$. Jika memperhitungkan kompleksasi natrium (dengan menggunakan $K_c(ENa^+) = 20$ karena memperhitungkan penggunaan DC18C6 komersial (terutama dari isomer B), didapat $\log K_{ex} = 1,80$ dan harganya akan mencapai 2,15 jika memperhitungkan faktor-faktor aktivitas ($f(NO_3^-) = f(Na^+) = 0,55$)

Dalam lingkungan $NaNO_3 = 3$ M, $\log K_{ex} = 2,10$ tanpa memperhitungkan aktivitas. Harga tersebut menjadi 2,20 untuk faktor hipotetik sebesar 0,55 sehingga dapat menggunakan harga rata-rata $\log K_{ex} = 2,15 - 0,10$. (bila menggunakan harga konstanta $K_c(ENa^+) = 40$ (isomer A) diperoleh $\log K_{ex} \sim 2,25$).

Ekstraksi stronsium oleh eter mahkota DC18C6 lebih baik dibandingkan dengan ekstraksi cesium. Persentase ekstraksi menurun mengikuti zat pelarut organik yang digunakan dengan urutan : TBP (35%) > kloroform (28%) > toluen (4%) ($NaNO_3 = 3$ M ;

[DC18C6] 10^{-2} M) (Gambar 6), hal ini dapat dijelaskan dengan konstanta dielektrikum zat pelarut dan sifat solvatasi ion dan pasangan ion [29].

Perlu dicatat bahwa ketidakhadiran eter mahkota, seperti yang telah diamati pada ekstraksi cesium, ekstraksi stronium dalam fase organik adalah sangat rendah atau lemah. Untuk $[NaNO_3]$ 3 M, diperoleh masing-masing adalah 2,85%, 0,8% dan 0,5% untuk larutan 0,1 M TBP, campuran 50/50 TBP/kloroform dan campuran 50/50 TBP/toluen.

KESIMPULAN

Distribusi (d) eter mahkota DC18C6, isomer A dan isomer B, diantara TBP dan fase air, di lingkungan garam klorida (LiCl, KCl), garam nitrat ($NaNO_3$, KNO_3) dan KSCN menunjukkan bahwa beberapa (atau keseluruhan) persamaan (1), (2), dan (3) yang diperoleh dapat untuk menjelaskan keterangan-keterangan eksperimental.

Dalam lingkungan LiCl dan KCl 0,1M, persamaan (1) dan (2) cukup untuk menjelaskan harga-harga d yang ditemukan, dan konstanta distribusi (K_d) yang rata-rata telah ditentukan sama dengan 64. Persamaan ekstraksi (3) untuk konstanta ekstraksi, K_e , yang telah ditentukan 10 dan 300 untuk lingkungan KNO_3 dan KSCN 0,1 M, dan masing-masing 2, 5 dan 75 untuk lingkungan KCl, KNO_3 dan KSCN 1 M, sementara harga-harga K_e hampir sama untuk kedua isomer.

Di antara pelarut organik yang digunakan dalam penelitian ini : TBP, kloroform, toluen, campuran 50/50 TBP/kloroform dan TBP/toluken, tampak bahwa TBP merupakan pelarut terbaik pada ekstraksi cesium atau stronium oleh eter mahkota DC18C6. Ekstraksi pada kedua ion alkali dan alkali tanah, khususnya ekstraksi cesium, hasilnya tetap lemah/rendah. Ukuran ion cesium yang kecil tidak mencukupi rongga eter mahkota DC18C6 yang merupakan bagian yang bertanggungjawab atas lemah/rendahnya ekstraksi (konstanta kompleksasi tidak mencukupi), tetapi dalam kedua kasus, ekstraksi cesium dan stronium, hidrasi ion-ion nitrat mengurangi (mereduksi) sifat lipofil dari multiplet-ion terekstraksi dan konsekuensinya pada rendahnya hasil ekstraksi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional telah memberikan dana, kesempatan dan kepercayaan dalam melaksanakan kegiatan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Takeda., Y, 1984, *Top. Curr. Chem.*, 121, 1.
- Kolthoff, I.M, 1981, *Can. J. Chem.*, 59, 1548-1551.
- Kopolow., S, Hogeneshch., T.E, and Smid., J, 1973, *Macromol*, 6, 133.
- Kimura., T, Iwashima., K, Ishimori., T, and Hamagushi, H, 1977, *Chem. Lett*, 563 – 564.
- Sekine., T, Shioda., K, and Hasegawa., Y, 1979, *Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 571.
- Takeda., Y, and Kato., H, 1979, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 52, 1027.
- Yang, Y.W, Li, C.J, Zheng, M.Y, and Liu, Y, 2004, *Chinese. J. Chem*, 22, 616-618.
- Riddle, C.L, Baker, J.D, Law, J.D, McGrath, C.A, Meikrantz, D.H, and Mincher, B.J, 2002, *Development of Novel Solvent for the Simultaneous Separation of Strontium and Cesium from Dissolved Spent Nuclear Fuel Solution*, Idaho Engineering and Environment Laboratory, PO Box 1625, Idaho.
- Eyring, E.M, Cobranchi, D.P, Garland, B.A, Highley, A.M, and Huang, Y.H, 1993, *Pure & Appl. Chem*, 65(3), 451-464.
- Yamauchi, A, Hayashita, T, Kato, A, and Teramae, N, 2002, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 75, 1527-1532.
- Amor, A.B.H, Top, S, Meganem, F, and Jaouen, G, 2005, *J. Organometallic. Chem*, 847-856.
- Bakalova, S.M, Vladimirova, M.P, Stanoeva, E, Milova, M, and Kaneti, J, 2003, *Bulgarian. Chem. Comm*, 35(4), 245-251.
- Pedersen., C. J, 1970, *J. Am. Chem. Soc*, 92, 386.
- Pedersen., C. J, and Frensdorff., N K, 1972, *Angew. Chem. Intern. Edu.*, 11, 16.
- Pedersen., C. J, 1972, *Organ. Synth.*, 52, 66.
- Frensdorff, N. K, 1971, *J. Am. Chem. Soc*, 93, 600.
- Dalley., N. K, 1972, *Chem. Commun*, 90.
- Fenton., D. E, 1972, *Biochem – Biophys. Res. Commun*, 48, 10.
- Mercer., M, and Truter., M. R, 1973, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2215.
- Stoddart., J. F, and Wheatley., C. M, 1974, *J. Chem. Soc. , Chem. Commun*, 390.
- Hayward, R.C, 1976, *J.Chem. Soc. Perkin I*, 2413.
- Izatt., R. M, Terry., R. E, Haymore., B. L, Hanson., D. L, Dally., N. K, Avondet, A. G, and Christensen, J J, 1976, *J Am. Chem. Soc*, 98, 7620
- Delloye., T, Burgard., M, and Leroy., MJF, 1989, *New. J. Chem.* , 13, 139.
- Lakkis., M, Brunette, J P, Leroy., MJF, and Alstad., J, 1986, *Solvent. Extr. Ion. Exch*, 4, 287.
- Filippov., E A, 1982, *Radiokhimiya*, 2, 214.
- Gramain., P, and Frere., Y, 1979, *Macromol. J. Chem.*, 3, 53.
- Stary., J, and Freisier., H, 1979, *Equilibrium Constants of Liquid-liquid Distribution Reactions*, IUPAC, serie no;18, Pergamon Press, 212-214.
- Kappenstein., C, 1974, *Bull. Soc. Chem.* 1 – 2, 98.
- Guesnet., P, and Bauer., D, 1981, *Analisis*, 4, 129.