



Buku Ajar **DASAR-DASAR KIMIA ANALITIK**

Prof. Dr. Astin Lukum, M.Si



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA & IPA
UNIVERSITAS NEGERI GORONTALO**

2022

Astin Lukum

Dasar-Dasar Kimia Analitik

Daftar Isi

Daftar Isi	iii
Prakata	viii
Petunjuk Penggunaan Buku.....	1
Bab 1 Konsep Dasar Analisis Kualitatif dan Kuantitatif	5
A. Tujuan Pembelajaran.....	5
B. Materi	5
1. Pengertian Kimia Analitik	5
2. Penggolongan Kimia Analitik.....	7
3. Metode Analisis Kuantitatif.....	8
4. Aplikasi Kimia Analitik.....	9
C. Latihan	10
D. Tugas.....	10
E. Rangkuman	10
Bab 2 Teori Pendukung Kimia Analitik	12
A. Tujuan Pembelajaran.....	12
B. Materi	12
1. Keseimbangan Kimia	12
2. Larutan	25
C. Latihan	56
D. Tugas.....	57
E. Rangkuman	58
Bab 3 Langkah-Langkah Pekerjaan Dalam Analisis Kimia	59
A. Tujuan Pembelajaran.....	59
B. Materi	59

1. Langkah-Langkah dalam Analisis Kimia.....	59
2. Kesalahan dalam Analisis Kimia.....	64
3. Statistika sederhana untuk kimia	65
4. Ketepatan dan Kecermatan.....	76
C. Latihan	77
D. Tugas.....	77
E. Rangkuman	78
Bab 4 Analisis Kualitatif Anion dan Kation Anorganik ...	79
A. Tujuan Pembelajaran.....	79
B. Materi	79
1. Uji Pendahuluan	81
2. Pemeriksaan kation berdasarkan skema H_2S ...	86
3. Pemeriksaan Anion	102
C. Latihan	107
D. Tugas.....	108
E. Rangkuman	108
Bab 5 Analisis Gravimetri.....	110
A. Tujuan Pembelajaran.....	110
B. Materi	110
1. Prinsip Dasar.....	110
2. Perhitungan Dalam Analisis Gravimetri	113
3. Penggunaan Analisis Gravimetri	116
4. Proses Pengendapan Dalam Analisis Gravimetri.....	117
C. Latihan	120
D. Tugas.....	120
E. Rangkuman	121

Bab 6 Analisis Volumetri	122
A. Tujuan Pembelajaran	122
B. Materi	122
1. Prinsip Dasar	122
2. Reaksi-Reaksi Kimia Yang Digunakan Untuk Titrasi	124
3. Persyaratan reaksi Kimia Yang Digunakan Untuk Titrasi	125
4. Berat Ekuivalen	125
5. Molaritas	128
6. Normalitas	128
7. Sepersepjuta (ppm)	129
8. Larutan Baku (larutan standar)	129
C. Latihan	130
D. Tugas	131
E. Rangkuman	132
Bab 7 Titrasi Asam-Basa	133
A. Tujuan Pembelajaran	133
B. Materi	133
1. Pendahuluan	133
2. Kurva Titrasi	134
3. Indikator Asam-Basa	144
C. Latihan	146
D. Tugas	147
E. Rangkuman	148
Bab 8 Oksidimetri	149
A. Tujuan Pembelajaran	149

B. Materi	149
1. Pendahuluan	149
2. Indikator Oksidasi Reduksi	150
3. Permanganometri (KMnO_4).....	152
4. Dikromatometri	155
5. Bromatometri	156
6. Titrasi dengan Iodium	156
C. Latihan	159
D. Tugas.....	159
E. Rangkuman	160
Bab 9 Argentometri	162
A. Tujuan Pembelajaran.....	162
B. Materi	162
1. Pendahuluan	162
2. Kurva Titrasi Argentometri	164
3. Penentuan Titik Akhir Titrasi Argentometri.....	174
4. Faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi	175
5. Metoda Mohr.....	178
6. Metoda Volhard	180
7. Metoda Fajans	181
8. Penerapan Titrasi Argentometri	184
C. Latihan	190
D. Tugas.....	190
E. Rangkuman	191
Bab 10 Titrasi Pembentukan Kompleks	193
A. Tujuan Pembelajaran.....	193

B. Materi	193
1. Pendahuluan.....	193
2. Kestabilan Kompleks	196
3. Titrasi yang melibatkan ligan monodentat.....	197
4. Titrasi dengan ligan polidentat	199
5. Kurva Titrasi Kompleksometri.....	206
6. Faktor-faktor yang mempengaruhi kurva titrasi	209
7. Teknik dan Kegunaan titrasi dengan EDTA	217
C. Latihan	220
D. Tugas.....	221
E. Rangkuman	221
Bab 11 Peralatan dan Metode Analisis Kimia	223
A. Tujuan Pembelajaran.....	223
B. Materi	223
1. Peralatan Utama Analisa Kuantitatif	223
2. Bahan Kimia Yang digunakan dalam Analisis Kimia dan Sifat-sifatnya	246
3. Pemilihan Metode Analisis.....	250
C. Latihan	252
D. Tugas.....	252
E. Rangkuman	252
Daftar Istilah	254
Daftar Pustaka.....	258

Prakata

Segala puji bagi Allah, Tuhan Yang Maha Esa atas rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Bahan Ajar. Bahan Ajar Dasar-Dasar Kimia Analitik (DDKA) bagi program S1 Jurusan Kimia FMIPA UNG, telah tersusun berdasarkan silabus perkuliahan DDKA yang berlaku di Jurusan Kimia FMIPA UNG. Tujuan penulisan Bahan Ajar ini untuk menyediakan sumber belajar penunjang yang diharapkan dapat mendorong mahasiswa belajar mandiri dalam meningkatkan pemahaman isi materi perkuliahan.

Kami ucapkan juga rasa terima kasih kami kepada pihak-pihak yang mendukung lancarnya buku ajar ini mulai dari proses penulisan hingga proses cetak, yaitu orang tua kami, rekan-rekan kami, penerbit, dan masih banyak lagi yang tidak bisa kami sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari bahwa cakupan dan kedalaman materi ini masih banyak yang belum sempurna, untuk itu kritik dan saran yang membangun dinantikan dengan senang hati.

Demikian buku ajar ini kami buat, dengan harapan agar pembaca dapat memahami informasi dan juga mendapatkan wawasan mengenai dasar-dasar kimia analisis serta dapat bermanfaat bagi masyarakat dalam arti luas. Terima kasih.

Februari 2022

Penulis

Petunjuk Penggunaan Buku

A. Pembaca Sasaran

Pembaca sasaran terdiri atas dua jenis, khusus dan umum. Berikut ini dijelaskan satu per satu.

1. Pembaca Sasaran Khusus

Buku ajar *Dasar-Dasar Kimia Analitik* ini ditujukan untuk mahasiswa semester 3 jurusan kimia yang mengontrak mata kuliah Dasar-Dasar Kimia Analitik.

2. Pembaca Sasaran Umum

Buku ajar *Dasar-Dasar Kimia Analitik* ini dapat digunakan oleh semua kalangan yang sedang belajar atau mau belajar dan berminat serta menyukai bidang kimia analisis.

B. Syarat Calon Pembaca Buku Ajar *Dasar-Dasar Kimia Analitik*

Pembaca sudah mendapatkan dan memahami konsep-konsep dasar dalam mata kuliah Kimia Dasar 1 maupun Kimia Dasar 2.

C. Skenario Penyajian Buku

Buku ajar ini disusun berdasarkan rencana pembelajaran semester pada mata kuliah Dasar-Dasar Kimia Analitik dan disesuaikan dengan karakteristik mahasiswanya.

Kedalaman materi disesuaikan dengan kurikulum dan jumlah pertemuan yang harus diselesaikan oleh mahasiswa, yaitu 16 kali pertemuan. Enam belas kali pertemuan dibagi menjadi dua bagian, bagian pertama untuk penyampaian perkuliahan materi dan praktik

dan bagian kedua digunakan untuk evaluasi di tengah semester dan di akhir semester.

Rancangan setiap bab menggunakan sistematika yang sama. Setiap bab dimulai dengan menyampaikan tujuan pembelajaran, dilanjutkan dengan materi, latihan, tugas, dan rangkuman. Latihan dan tugas yang dimaksud dalam setiap bab adalah alat ukur untuk mengetahui ketercapaian mahasiswa pada setiap materi per bab.

Mahasiswa harus memahami bahwa pada setiap pertemuan memiliki tujuan pembelajaran yang harus dicapai. Tujuan pembelajaran harus dibaca dan dipahami sebagai penyamaan persepsi di setiap awal pertemuan dan disampaikan hasilnya di akhir pertemuan.

D.Tujuan Pembelajaran Mata Kuliah Dasar-Dasar Kimia Analitik

Tujuan pembelajaran pada mata kuliah Dasar-Dasar Kimia Analitik diuraikan dalam bentuk capaian pembelajaran mata kuliah disingkat menjadi CPMK kemudian CPMK diurai lagi menjadi sub CPMK.

Capaian pembelajaran mata kuliah (CPMK) yang harus dicapai oleh mahasiswa pada mata kuliah penyuntingan bahasa ini adalah sebagai berikut.

1. CPMK 1

Mampu menunjukkan sikap religius bertakwa kepada Tuhan Yang Maha Esa dan serta pendapat atau temuan orisinal orang lain.

2. CPMK 2

Mampu menunjukkan sikap bertanggungjawab atas pekerjaan di bidang keahliannya secara utuh dan mandiri.

3. CPMK 3

Mampu menerapkan pemikiran logis, kritis, sistematis, dan inovatif untuk menyusun deskripsi saintifik hasil kajian dalam konteks dasar-dasar kimia analitik.

4. CPMK 4

Mampu membangun konsep prinsip dasar-dasar kimia analitik.

Sub CPMK

- a. Mampu menjelaskan konsep dasar analisis kualitatif dan kuantitatif.
- b. Mampu menerapkan teori pendukung kimia analitik (kesetimbangan kimia, larutan, pengendapan, dan elektrokimia) dalam pengerjaan kimia analisis.
- c. Mampu mengaplikasikan langkah-langkah pekerjaan dalam analisis kimia.

5. CPMK 5

Mampu menerapkan prinsip K3 dalam mengaplikasikan cara-cara analisis bahan kimia dalam kehidupan sehari-hari, melalui kegiatan praktek di laboratorium dan kegiatan lapangan.

Sub CPMK

- a. Mampu mengidentifikasi anion dan kation anorganik secara kualitatif berdasarkan prinsip K3.
- b. Mampu menerapkan analisis gravimetri secara logis dan sistematis berdasarkan prinsip K3.
- c. Mampu menerapkan analisis volumetri secara logis dan sistematis berdasarkan prinsip K3.

6. CPMK 6

Mampu mengaplikasikan aktivitas laboratorium secara inovatif dan adaptif.

- a. Mampu menerapkan prinsip titrasi asam basa secara logis dan sistematis.
- b. Mampu menerapkan prinsip analisis oksidimetri secara logis dan sistematis.
- c. Mampu menerapkan prinsip analisis Argentometri secara logis dan sistematis.
- d. Mampu menerapkan prinsip titrasi pembentukan kompleks secara logis dan sistematis.
- e. Mampu mengaplikasikan peralatan dan metode analisis kimia secara logis dan sistematis

Bab 1

Konsep Dasar Analisis Kualitatif dan Kuantitatif

Bab ini akan membahas tentang pengertian dasar tentang kimia analitik dan konsep dasar analisis kualitatif serta kuantitatif. Konsep dasar dalam bab ini sangat erat kaitannya dengan penggolongan, metode, teknik dan aplikasi kimia analitik dalam kehidupan praktis sehari-hari.

A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa memiliki wawasan tentang konsep dasar kimia analitik dan aplikasinya dalam kehidupan bermasyarakat.

B. Materi

1. Pengertian Kimia Analitik

Kimia analitik merupakan cabang dari ilmu kimia yang mempelajari teori dan cara-cara melakukan analisis kimia terhadap suatu bahan atau zat kimia. Pada dasarnya konsep analisis kimia dapat dibagi menjadi 2 bagian :

- 1) Analisis Kualitatif yaitu analisis kimia yang berhubungan dengan identifikasi suatu zat atau bahan yang tidak diketahui.
- 2) Analisis Kuantitatif yaitu analisis kimia yang menyangkut penentuan jumlah zat tertentu yang ada dalam suatu sampel (contoh).

Ada 2 aspek penting dalam analisis kimia cara kualitatif, yaitu pemisahan dan identifikasi. Kedua

aspek ini dilandasi oleh kelarutan, keasaman, pembentukan senyawa kompleks, oksidasi reduksi, sifat penguapan dan ekstraksi. Sifat-sifat ini merupakan sifat periodik yang menunjukkan kecenderungan dalam kelarutan klorida, sulfida, hidroksida, karbonat sulfat dan garam-garam lainnya dari logam. Oleh karena data kualitatif yang dihasilkan adalah terbentuknya endapan, warna, gas, maupun data non numerik lainnya. Umumnya dari analisis kualitatif hanya dapat diperoleh indikasi kasar dari komponen suatu analit.

Pada dasarnya, sebelum suatu bahan dianalisis secara kuantitatif, perlu dilakukan terlebih dahulu analisis kualitatif terutama bila sampel yang akan diperiksa sama sekali belum diketahui sebelumnya. Setelah melakukan analisis kualitatif maka diketahui komponen apa atau pengotor apa dalam sampel tertentu, hal ini seringkali diperlukan informasi tambahan mengenai berapa banyaknya masing-masing komponen atau pengotor tersebut.

Tujuan utama analisis kuantitatif adalah untuk mengetahui kuantitas dari setiap komponen yang menyusun analit. Analisis kuantitatif menghasilkan data numerik yang memiliki satuan tertentu. Data hasil analisis kuantitatif umumnya dinyatakan dalam satuan volume, satuan berat maupun satuan konsentrasi dengan menggunakan metode analisis tertentu. Metode analisis ini melibatkan proses kimia berupa gravimetri dan volumetri sedangkan proses fisika proses fisika menggunakan prinsip interaksi materi dan energi pada proses pengukurannya. Metode ini umumnya

menggunakan peralatan moderen seperti polarimeter, spektrofotometer, sehingga sering dikenal sebagai analisis instrumen.

2. Penggolongan Kimia Analitik

Berdasarkan sifat analisis terhadap komponen analitnya, jenis analisis dapat digolongkan menjadi :

- 1) Analisis Perkiraan (*proximate analysis*): banyaknya komponen dalam sampel belum dapat dinyatakan dengan pasti hanya memperkirakan saja yang diketahui.
- 2) Analisis Parsial (*partial analysis*): hanya sebagian sampel yang dianalisis sedangkan sebagian lainnya tidak dianalisis
- 3) Analisis Komponen Renik (*trace constituent analysis*): hanya komponen mikro (renik) yang ditetapkan keberadaannya secara kualitatif maupun kuantitatif.
- 4) Analisis Lengkap (*complete analysis*): bila keseluruhan komponen penyusun sampel dianalisis sehingga diperoleh komponen sesungguhnya dari komponen penyusun sampel.

Berdasarkan kuantitas analit yang ingin ditetapkan analisis dapat digolongkan dalam 4 kategori :

- 1) Analisis Makro dengan jumlah sampel $\geq 0,1$ gram
- 2) Analisis Semi Mikro dengan jumlah sampel 0,01 - 0,1 gram

- 3) Analisis Mikro dengan jumlah sampel $\leq 0,01$ gram
- 4) Analisis Ultra Mikro dengan jumlah sampel $\leq 0,001$ gram

Selain itu zat yang ditetapkan merupakan konstituen utama, konstituen kecil atau konstituen renik. Jadi dapat merupakan sebagian besar atau sebagian kecil dari sampel yang dianalisis. Apabila konstituen yang ditetapkan dalam analisis kadarnya lebih besar dari 1 % maka disebut analisis konstituen utama (*major*), tetapi apabila kadarnya antara 0,01-1 % disebut analisis konstituen kecil (*minor*), serta bila kadarnya kurang dari 0,01 % disebut analisis konstituen renik (*trace*).

3. Metode Analisis Kuantitatif

Beberapa teknik analisis kuantitatif diklasifikasikan atas dasar :

- 1) Pengukuran banyaknya pereaksi yang diperlukan untuk menyempurnakan hasil reaksi yang terbentuk.
- 2) Pengukuran besarnya sifat listrik misalnya potensiometri
- 3) Pengukuran sifat optis (pengukuran absorbans)
- 4) Kombinasi pengukuran optik atau listrik dan reaksi kimia kuantitatif

Analisis kimia kuantitatif yang klasik berupa analisis gravimetri dan titrimetri. Dalam analisis gravimetri, zat yang akan ditentukan diubah terlebih dahulu dalam bentuk endapan yang sukar

larut selanjutnya dipisahkan dan ditimbang. Sedangkan analisis titrimetri yang sering disebut analisis volumetri, zat yang akan ditentukan dibiarkan bereaksi dengan suatu pereaksi yang diketahui sebagai larutan standar (baku). Kemudian volume larutan standar tersebut yang diperlukan untuk bereaksi sempurna harus diukur volumenya untuk memperoleh kadar suatu analit.

Selain kedua metode analisis tersebut diatas, dalam analisis kimia ini akan dipelajari pula metode spektroskopi absorpsi.

4. Aplikasi Kimia Analitik

Peranan kimia analitik tidak terbatas hanya dalam bidang ilmu kimia, tetapi berperan juga dalam bidang-bidang ilmu pengetahuan alam lainnya maupun dalam kehidupan praktis sehari-hari atau di masyarakat. Contohnya dalam bidang kedokteran, farmasi, biologi, pertanian, geologi, mineralogi, perindustrian, kesehatan masyarakat dan pencemaran lingkungan. Contoh-contoh aplikasi kimia analitik diberikan di bawah ini

Dalam bidang pertanian, misalnya selalu diinginkan perolehan hasil panen yang maksimal, oleh karena itu diperlukan analisis komposisi tanah sehingga dapat memilih pupuk apa yang harus digunakan. Di bidang kedokteran diperlukan berbagai metode analisis yang dapat digunakan untuk menentukan kandungan unsur atau senyawa dalam sampel darah, air seni, cairan tubuh dan sebagainya. Dalam industri (industri kimia, industri farmasi, industri makanan dan kosmetik)

diperlukan pemeriksaan kualitas (*quality control*) yang terus menerus. Pemeriksaan kualitas hasil produksi dilakukan berdasarkan analisis kimia baik analisis kualitatif maupun analisis kuantitatif.

Banyak proses industri yang menghasilkan polutan sehingga menimbulkan masalah kesehatan. Analisis kualitatif dari sampel udara, air dan tanah perlu dilakukan untuk menetapkan tingkat polusi. Di rumah sakit, analisis kimia secara luas digunakan untuk membantu mendiagnosis suatu penyakit dan memonitor kondisi pasien. Untuk menjamin terpeliharanya kesehatan masyarakat maka dilakukan analisis berbagai bahan makanan, minuman, obat-obatan dan bahan kosmetik.

C. Latihan

1. Apa yang dimaksud dengan kimia analitik ?
2. Jelaskan perbedaan antara analisis kualitatif dengan analisis kuantitatif !
3. Sebutkan penggolongan kuantitas analit yang akan ditetapkan dalam analisis kimia!

D. Tugas

1. Sebutkan klasifikasi teknik analisa kualitatif dan kuantitatif !
2. Berikan contoh aplikasi kimia analitik dalam kehidupan masyarakat terutama dalam bidang pertanian dan kesehatan.

E. Rangkuman

Kimia analitik merupakan salah satu cabang dari ilmu kimia yang fokus mempelajari konsep, teori dan

cara-cara melakukan analisis kimia terhadap suatu bahan atau zat kimia. Kimia analitik terdiri dari analisis kualitatif dan kuantitatif. analisis kualitatif yaitu analisis kimia yang berhubungan dengan identifikasi suatu zat atau bahan yang tidak diketahui, sedangkan analisis kuantitatif merupakan jenis analisis kimia yang menyangkut penentuan jumlah zat tertentu yang ada dalam suatu sampel (contoh).

Bab 2

Teori Pendukung Kimia Analitik

Bab ini akan membahas tentang konsep dasar dan teori-teori pendukung dalam penerapan kimia analitik. Teori pendukung yang akan dibahas dalam bab ini antara lain kesetimbangan kimia, larutan, pengendapan, dan elektrokimia. Teori-teori pendukung dalam bab ini sangat erat kaitannya dengan aplikasi analisis kimia kualitatif maupun kuantitatif.

A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat mengaplikasikan teori pendukung kimia analitik untuk keberhasilan dalam analisis kimia analitik

B. Materi

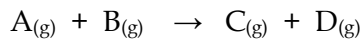
1. Kesetimbangan Kimia

Reaksi-reaksi kimia dalam analisis kualitatif atau kuantitatif anorganik banyak yang dilakukan dalam larutan air. Larutan adalah campuran homogen dua zat atau lebih, yaitu antara zat terlarut (*solut*) dan pelarut (*solven*), dan partikel zat yang bercampur berdimensi atom atau molekul. Zat yang tercampur dapat berupa gas, cair atau padat. Campuran ada yang homogen dan heterogen. Campuran heterogen (serbaneka) terdiri dari beberapa fasa yang nyata dan sifatnya adalah sebagian mana sifat-sifat dari masing-masing fasa. Campuran homogen (serba sama) hanya

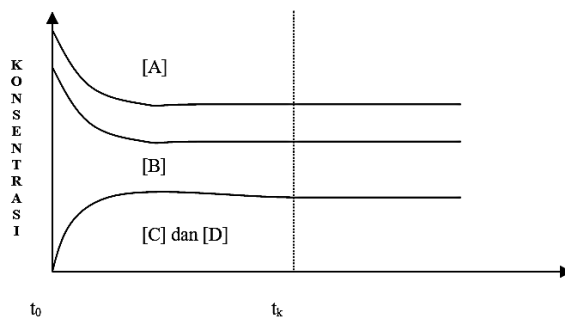
mempunyai satu fasa saja dan sifatnya berlainan dan sifat masing-masing komponennya.

1) Keadaan Kesetimbangan

Apabila beberapa zat direaksikan, maka pembentukan hasil reaksi tidak selalu sempurna, meskipun reaksi dibiarkan beberapa lama. Konsentrasi zat-zat asal mula-mula berkurang dengan cepat, tetapi pada suatu waktu mencapai harga yang tetap, dan terjadi suatu keadaan dimana tidak tampak lagi perubahan konsentrasi. Peristiwa ini dikenal sebagai keadaan kesetimbangan kimia. Misalnya reaksi :

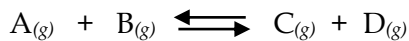


Molekul-molekul A dan B bereaksi menghasilkan C dan D. Disini zat yang di reaksikan dan hasil reaksinya semua molekulnya ada dalam keadaan gas, masing-masing konsentrasinya diukur dan hasilnya dapat digambarkan seperti diagram yang dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 2.1. Keadaan Kesetimbangan

Konsentrasi mula-mula A dan B tidak sama, dan selama reaksi berlangsung, konsentrasi A dan B mula-mula berkurang dengan cepat, kemudian tidak begitu cepat dan akhirnya mencapai keadaan yang tetap. Konsentrasi C dan D mula-mula nol, makin lama makin bertambah besar karena A dan B bereaksi menghasilkan C dan D. Pada suatu waktu konsentrasi C dan D keadaannya tetap. Jadi pada saat $t = t_k$ konsentrasi dari semua zat mencapai harga yang tetap. Dapat dianggap bahwa kecepatan reaksi antara A dan B adalah sama dengan kecepatan reaksi antara C dan D. Hal ini dapat ditulis sebagai :



Dari hasil percobaan, telah diketahui bahwa setiap reaksi kimia reversibel (dapat balik) dan menunjukkan keadaan setimbang yang khas yaitu terdapat hubungan yang tetap antara konsentrasi zat-zat yang berperan serta dalam kesetimbangan yang dinamis itu. Setelah tercapai kesetimbangannya, maka jumlah yang terbentuk dalam satu satuan waktu. Dalam analisis kuantitatif pelaku eksperimen harus berusaha menciptakan kondisi-kondisi agar reaksinya dalam keadaan setimbangan itu telah selesai.

Kondisi kesetimbangan dapat diturunkan dari hukum aksi massa (Hukum Gulberg dan Waage tahun 1867) sebagai berikut: Kecepatan

suatu reaksi kimia pada suhu konstan adalah sebanding dengan hasil kali konsentrasi zat-zat yang bereaksi.

Misalnya :

$v_1 = k_1 [A][B]$ dan

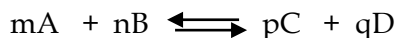
untuk C dan D adalah $v_2 = k_2 [C][D]$

k_1 dan k_2 adalah tetapan laju.

Pada keadaan setimbang kecepatan reaksi dari kiri ke kanan dan dari kanan ke kiri adalah sama (kesetimbangannya adalah kesetimbangan dinamis), maka $v_1 = v_2$ atau $k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

K adalah tetapan kesetimbangan, harganya tetap, bersifat khas untuk tiap jenis reaksi dan hanya bergantung pada suhu dan tekanan. Untuk reaksi yang umum :



Dimana m molekul A bereaksi dengan n molekul B dapat menghasilkan p pada molekul C dan q molekul D. Hubungan yang tetap dalam keadaan setimbang adalah:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Persamaan ini disebut persamaan aksi massa. m , n , p dan q adalah koefisien dari persamaan reaksi tersebut. Tiap konsentrasi dipangkatkan dengan suatu angka yang sama besarnya dengan koefisien zat tersebut pada persamaan reaksinya.

Harga K tidak tergantung pada caranya reaksi itu berlangsung apakah dalam satu tingkat atau beberapa tingkat. Untuk menyusun persamaan aksi massa agar selalu diingat bahwa zat-zat yang ada disebelah kanan tanda panah reaksi kesetimbangan harus dipasang sebagai pembilang, konsentrasi-konsentrasi zat disebelah kiri tanda kesetimbangan dipasang sebagai penyebut.

2) *Larutan Elektrolit*

Jika suatu zat dilarutkan di dalam air, seringkali molekulnya pecah menjadi bagian-bagian yang kecil dalam hal ini dikatakan zat itu berdisosiasi. Jika bagian-bagian yang lebih kecil bermuatan listrik, maka yang bermuatan positif adalah kation yang bermuatan negatif adalah anion. Proses mengurainya zat (garam) menjadi kation dan anion dinamakan ionisasi dan zat dengan sifat demikian dinamakan elektrolit. Sedangkan zat yang mengurai dalam bagian-bagian yang tidak bermuatan atau sama sekali tidak mengurai disebut non elektrolit. Hampir semua zat anorganik merupakan elektrolit.

Adanya ion positif dan ion negatif juga terbukti dalam peristiwa elektrolisis, yaitu terjadinya gerakan ion-ion menuju elektroda yang muatannya berlawanan. Karena muatan listrik di dalam larutan netral, maka jumlah muatan positif akan sama dengan muatan negatif.

Elektroda kuat didalam larutannya terionisasi sempurna dan Elektrolit lemah hanya sebagian saja yang terionisasi. Yang tergolong sebagai elektrolit kuat adalah :

- a) Asam anorganik HCl, HBr, HI, HClO₃, HClO₄, HBrO₃, HNO₃, H₂SO₄.

Catatan : H₂SO₄ akan berdisosiasi sempurna menjadi HSO₄⁻ dan H₃O⁺ dan ini tergolong sebagai elektrolit kuat. Sedangkan ion HSO₄⁻ adalah elektrolit lemah karena hanya sebagian saja yang terurai menjadi ion-ionnya.

- b) Hidroksida dari logam alkali dan alkali tanah.
- c) Hampir semua garam

Sedangkan yang tergolong elektrolit lemah adalah :

- a) Beberapa asam anorganik, misalnya H₂CO₃, HBO₃, H₃PO₄, H₂S, H₂SO₃
- b) Semua asam organik
- c) Amonia dan banyak basa organik
- d) Halida, sianida, dan tiosianat dari seng, kadmium dan raksa

3) *Teori Disosiasi Elektrolit*

Dalam larutan elektrolit, arus listrik dihantarkan oleh migrasi partikel-partikel bermuatan dalam larutan dan jumlah partikel-partikel itu adalah 2,3,... lebih banyak dari molekul yang larut. Arrhenius mengemukakan teorinya bahwa molekul-molekul elektrolit bila dilarutkan di dalam air berdisosiasi menjadi atom-atom atau gugus atom yang bermuatan yaitu ion-ion yang menghantarkan arus dalam elektrolit-elektrolit dengan migrasi.

Disosiasinya merupakan proses reversible dan derajat disosiasinya berbeda-beda menurut derajat pengenceran. Pada larutan sangat encer untuk semua elektrolit disosiasinya sempurna. Dalam suatu larutan jumlah muatan positif sama dengan jumlah muatan negatif. Fenomena elektrolisis secara sederhana dapat dijelaskan atas dasar teori disosiasi elektrolisis yaitu elektron-elektron diambil oleh ion-ion pada anoda jadi terjadi reaksi redoks.

Bagaimana disosiasi elektrolit di dalam larutannya tergantung dari konsentrasi dan juga suhu. Derajat disosiasi (α) adalah fraksi molekul yang berdisosiasi

$$\alpha = \frac{\text{Jumlah molekul - molekul yang berdisosiasi}}{\text{Jumlah total molekul - molekul}}$$

Nilai α akan berkisar antara 0 dan 1. Derajat disosiasi dapat ditentukan dengan berbagai metode eksperimen misalnya teknik

krioskopik atau ebulioskopik. Nilai-nilai yang diperoleh dari eksperimen ternyata lebih tinggi dari nilai-nilai teoritis. Rasio dari nilai-nilai itu diberi notasi α (α = nilai pengamatan / nilai teoritis) dan α harganya sangat erat dengan jumlah partikel yang ada dalam larutan, α disebut koefisien van't Hooff yang menyatakan jumlah rata-rata partikel yang terbentuk dari satu molekul, harganya tidak bulat dan lebih besar dari satu

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

n = bila elektrolit berdisosiasi dari satu molekul menjadi n partikel. Jadi harga α dapat dihitung dari harga i . Metode lain untuk menentukan harga α adalah metode konduktivitas.

4) *Keaktifan dan Koefisien Keaktifan*

Dalam penggunaan hukum aksi massa, dianggap bahwa konsentrasi efektif dari ion-ion dapat dinyatakan dengan konsentrasi stokiometri. Dalam larutan elektrolit keaktifan akan berkurang karena adanya gaya tarik antara ion-ion yang berlawanan muatannya. Jadi konsentrasi ion-ion yang ikut dalam kesetimbangan seolah-olah lebih kecil dari pada konsentrasi yang sebenarnya. Jadi apabila hukum kekekalan massa diterapkan, maka konsentrasi harus dikalikan dengan sebuah

faktor yaitu koefisien keaktifan. Maka persamaannya:

$$a = f \cdot c$$

a = keaktifan

c = konsentrasi

f = koefisien keaktifan

Koefisien keaktifan mula-mula dikemukakan oleh G. N. Lewis.

Kesetimbangan ; $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$K_{term} = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}}$$

K_{term} adalah tetapan termodinamika atau

$$\begin{aligned} K_{term} &= \frac{f_{A^+} [A^+] f_{B^-} [B^-]}{f_{AB} [AB]} \\ &= \frac{f_{A^+} f_{B^-}}{f_{AB}} \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \end{aligned}$$

Harga keaktifan tergantung pada konsentrasi ion-ion yaitu makin encer larutannya makin besar keaktifannya atau makin mendekati harga konsentrasi yang sebenarnya. Untuk pengenceran yang tak terhingga berlaku $a = c$ dan $f = 1$. Pada larutan elektrolit lemah yang encer masih dapat digunakan karena kesalahan yang terjadi masih lebih kecil dari 5%.

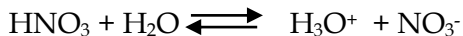
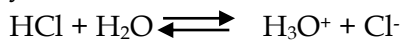
5) *Ionisasi Asam-Basa dalam larutan*

Elektrolit adalah zat terlarut yang terionisasi dalam pelarut menghasilkan partikel-partikel yang bermuatan listrik. Asam dapat didefinisikan sebagai senyawa yang apabila dilarutkan didalam air akan berdisosiasi dan menghasilkan ion hidrogen sebagai ion positifnya.

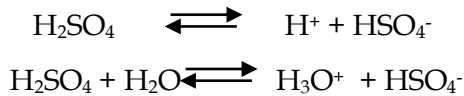


Ion hidrogen (H^+) akan bergabung dengan molekul air membentuk ion hidronium (H_3O^+) Ion hidrogen adalah proton yang dengan molekul air membentuk ikatan kovalen dengan pasangan elektron dari oksigen $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$.

Pembentukan hidrat yang lebih besar dapat terjadi yaitu H_5O_2^+ , H_7O_2^+ , tetapi ion-ion itu tidak stabil dibandingkan dengan H_3O^+ . Untuk menuliskan persamaan reaksi yang sebenarnya harus ditulis adalah H_3O^+ .

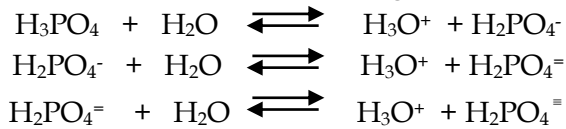


Asam klorida dan asam nitrat dalam larutannya akan berdisosiasi secara sempurna yaitu dapat dibuktikan dari kenaikan titik didih larutannya. Asam poliprotik (polibasi) yaitu asam yang mempunyai H^+ lebih dari satu pada tiap-tiap molekulnya.



Atom hidrogen yang kedua hanya sebagian saja terionisasi, kecuali dalam larutan yang sangat encer.

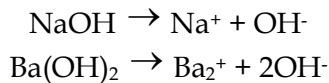
Ionisasi asam fosfat adalah sebagai berikut :



Jadi untuk asam polipromatik akan terjadi ionisasinya secara bertingkat yaitu ionisasi pertama (primer), ionisasi kedua (sekunder), ionisasi ketiga (tertier). Asam asetat larutannya hampir tidak menunjukkan kenaikan titik didihnya karena hanya sedikit saja dari molekul-molekulnya terionisasi, jadi asam asetat adalah asam lemah.

Sifat dari asam itu ada asam kuat dan asam lemah, didasarkan kepada apa?

Basa dapat didefinisikan sebagai zat yang dilarutkan didalam air akan terdisosiasi menghasilkan ion hidroksil OH^- sebagai ion negatif. Misalnya NaOH , Ba(OH)_2

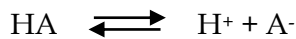


Karena hampir sempurna berdisosiasi dalam larutan air yang encer, NaOH dan Ba(OH)_2 adalah basa kuat.

Amonia adalah basa lemah karena hanya sebagian saja dari molekul-molekulnya yang terdisosiasi $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

K tetapan kesetimbangan disosiasi untuk asam berbasa satu (asam monobasa)



Tetapan kesetimbangan disosiasinya

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Asam berbasa dua (asam dibasa)



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

K_1 dan K_2 masing-masing dinamakan tetapan disosiasi pertama dan kedua.

Perhatikan $K_1 > K_2$.

Asam berbasa tiga (asam tribasa) H_3A akan mengalami disosiasi dalam tiga tingkat.



Dan tetapan kesetimbangan disosiasinya adalah:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$$

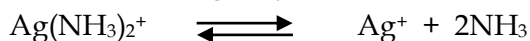
$$K_3 = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

Harga $K_1 > K_2 > K_3$. Untuk basa berlaku hal seperti itu.

6) *Reaksi pembentukan kompleks*

Partikel bermuatan yang mengandung lebih dari satu macam atom dinamakan ion kompleks. Suatu ion kompleks terdiri dari satu atom pusat dan sejumlah ligan. Banyaknya ligan yang terikat kepada atom pusat ditandai dengan bilangan koordinasi. Bilangan koordinasi adalah bilangan bulat yang menunjukkan jumlah ligan (*monodentat*) yang membentuk kompleks dengan satu atom pusat. Bilangan koordinasi 6 misalnya pada Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , yang 4 seperti pada Cu^{2+} , Cu^+ , Pt^{2+} , yang harganya 2 seperti pada Ag^+ . Ligan ada yang monodentat dan polidentat. Antara atom pusat dan ligan terbentuk ikatan kovalen koordinasi. Muatan suatu ion kompleks merupakan jumlah muatan ion-ion yang membentuk kompleks itu.

Pembentukan kompleks dalam kimia analitik diterapkan dalam reaksi pembentukan warna atau kenaikan kelarutan. Pada ion kompleks terjadi kesetimbangan dan masing-masing mempunyai tetapan disosiasinya atau tetapan kesetimbangannya.



$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

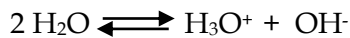
K adalah tetapan kesetimbangan.

2. Larutan

1) Ion Hidronium

Suatu ion hidrogen H^+ , tidak lain adalah suatu proton. Jadi berbeda dari kation-kation lainnya. Ion H^+ tidak mempunyai elektron dan jari-jarinya sekitar 10^{-8} cm. Oleh karena gabungan antar proton dan molekul air adalah eksoterm, membebaskan energi sebanyak 300 kkal per mol diperkirakan hanya 10^{-190} bagian dari seluruh proton yang tidak mengalami hidrasi. Dengan demikian tidak mungkin terdapat ion hidrogen bebas di dalam larutan air.

Adanya $H_3SO_4^+$ di dalam larutan asam kuat telah dibuktikan dengan spektroskopi inframerah pada tahun 1967. Oleh karena mirip dengan ion amonium (NH_4^+), H_3O^+ disebut ion hidronium. Dengan demikian ionisasi air harus ditulis :



Namun telah dibuktikan juga dalam larutan bergantung pada konsentrasi dan suhu ditemukan $(H_5O_2)^+$, $(H_7O_3)^+$, $(H_9O_4)^+$, dan sebagainya. Oleh karena itu untuk mempermudah digunakan H^+ dengan catatan

bahwa bukan ion hidrogen bebas tetapi terhidrasi dan seharusnya ditulis $H^+_{(aq)}$.

2) Eksponen Ion-Hidrogen (pH, pOH, pK)

Untuk mempermudah konsentrasi ion dinyatakan dengan eksponen ion-hidrogen pH. Konsep pH ini diperkenalkan oleh ahli kimia Denmark Sorensen pada tahun 1909. Huruf p ini berasal dari istilah *potenz* (Jerman), *puissance* (Perancis), *power* (Inggris). Hubungan antara H^+ dan pH adalah :

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+]; \text{ atau } [H^+] = 10^{-pOH}$$

pengertian p diperluas, mencakup

$$pOH = -\log [OH^-] \text{ atau } [OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$pK = -\log K \quad (K_a, K_b, K_{sp} \text{ dsb})$$

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

Tabel 2.1
Hubungan antara $[H^+]$, pH, $[OH^-]$, dan pOH dalam berbagai larutan encer pada sekitar 25 °C

$[H^+]$	10	1	0,1	10^{-5}	10^{-7}	10^{-10}	10^{-13}
pH	1	0	1	5	7	10	13
$[OH^-]$	10^{-5}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-4}	0,1
Posh	15	14	13	9	7	4	1
pH + posh	14	14	14	14	14	14	14

3) Asam Kuat dan Basa kuat

Asam kuat dan basa kuat terurai sempurna dalam larutan air. Oleh karena itu konsentrasi H^+ dan OH^- sama dengan konsentrasi zat terlarut. Apakah pH dari HCl $10^{-9}M$ sama dengan 9?. Tentu saja tidak mungkin, bahwa suatu asam yang diencerkan terus menerus akan menjadi basa.

Dalam HCl $10^{-9}M$, selain dari $[H^+]$ yang berasal dari asam ini, perlu diperhitungkan H^+ yang berasal dari H_2O . Pada larutan HCl dalam air terdapat tiga spesies yaitu H^+ , OH^- , dan Cl^- . Ada tiga persamaan yang berlaku untuk larutan HCl yaitu :

- Kesetimbangan air $[H^+][OH^-] = K_w$
- Perimbangan materi $[Cl^-] = C_a$ (C_a = konsentrasi asam)
- Prinsip penetralan muatan

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

$$[H^+] = [OH^-] + C_a$$

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Misalnya untuk HCl $10^{-5} M$

$$[H^+] = 10^{-5} + \frac{10^{-14}}{10^{-15}} = 10^{-15}M$$

$$[H^+] \approx C_a$$

Akan tetapi jika konsentrasi lebih kecil misalnya $10^{-9}M$ maka $K_w/[H^+]$ tidak dapat

diabaikan sehingga perlu dihitung dengan persamaan kuadrat di bawah ini :

$$[H^+]^2 - C_a[H^+] - K_w = 0$$

Contoh : Hitung pH larutan HCl $10^{-7}M$

Jawab :

$$[H^+]^2 - 10^{-7}[H^+] - 10^{-14} = 0$$

$$[H^+] = \frac{10^{-7} + 2,24 \times 10^{-7}}{2}$$

$$[H^+] = \frac{3,24 \times 10^{-7}}{2} = 1,62 \times 10^{-7}M$$

$$pH = -\log (1,62 \times 10^{-7}) = 6,79$$

Untuk konsentrasi HCl lebih kecil dari $10^{-7}M$, C_a lebih kecil dari $K_w/[H^+]$ dalam persamaan :

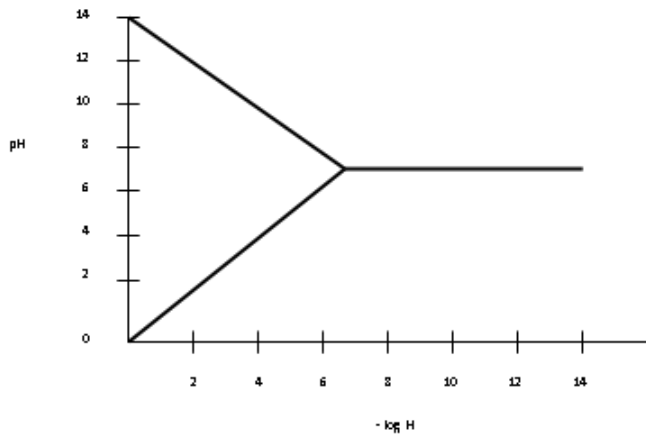
$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Sehingga

$$[H^+]^2 = K_w$$

$$[H^+] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7}M$$

Cara perhitungan konsentrasi spesies pada keadaan kesetimbangan basa kuat mirip dengan perhitungan untuk HCl. Perhitungan pH dengan cara tersebut diatas dapat dilihat pada Gambar 2.2



Gambar 2.2. Grafik pH sebagai fungsi konsentrasi

4) Hidrolisis Garam

a) Hidrolisis

Bila garam-garam dilarutkan dalam air, larutan tidak selalu bereaksi netral. Fenomena ini disebabkan karena sebagian dari garam berinteraksi dengan air sehingga dinamakan *hidrolisis*. Akibatnya ion H^+ atau OH^- tertinggal dengan berlebihan dalam larutan, sehingga larutan itu menjadi asam atau basa. 4 kategori sifat garam :

- Garam yang berasal dari asam kuat dan basa kuat, misalnya : $NaCl$, $CaCl_2$.
- Garam yang berasal dari asam lemah dan basa kuat mis : Na-asetat.
- Garam yang berasal dari asam kuat dan basa lemah, misalnya : NH_4 -asetat.
- Garam yang berasal dari asam lemah dan basa lemah (CH_3COONH_4)

Contoh

I. Garam yang berasal dari asam kuat dan basa kuat :

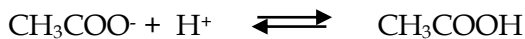
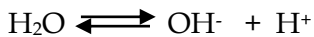


Baik anion dan kation tidak ada yang bergabung dengan ion H^+ dan OH^- berdisosiasi. Karena itu disosiasi air tidak terganggu.

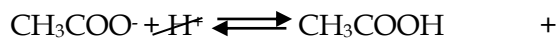
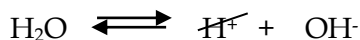
$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \longrightarrow$ netral (tidak mengalami hidrolisis)

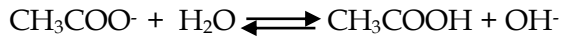
b) Garam yang berasal dari asam lemah dan basa kuat akan menghasilkan larutan basa

Contoh :



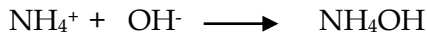
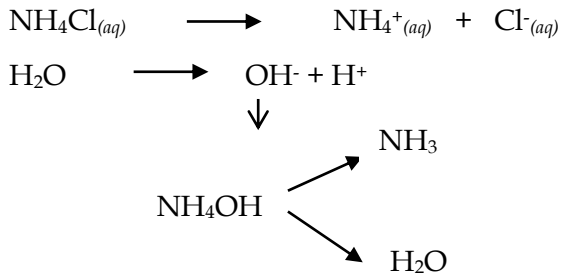
Dalam larutan Na-asetat terdapat dua kesetimbangan yaitu :



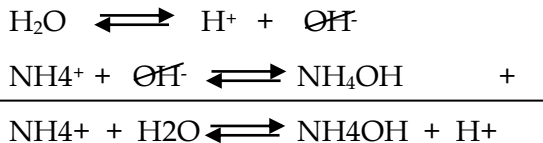


c) Garam yang berasal dari basa lemah dan asam kuat akan menghasilkan larutan asam

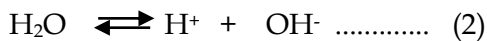
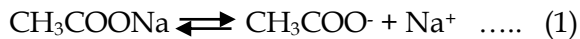
Contoh :



Jadi dalam larutan NH_4Cl dalam air terdapat dua kesetimbangan :

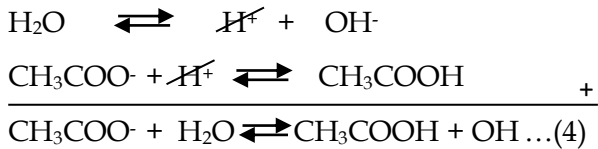


Berikut ini disajikan contoh perhitungan pH larutan garam yang terhidrolisis yakni garam yang berasal dari asam lemah dan basa kuat misalnya : CH_3COONa ,





Reaksi hidrolisis (2 + 3)



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_H \dots\dots (5)$$

Tetapan hidrolisis dapat dihitung dari tetapan ionisasi asam asetat sebagai berikut :

Jika pembilang dan penyebut pada persamaan (5) dikali $[\text{H}^+]$ maka :

$$K_H = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times \frac{\text{H}^+}{\text{H}^+}$$

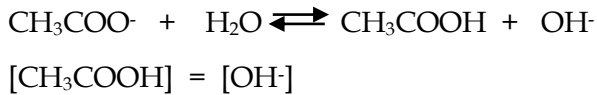
$$K_H = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$$

$$K_H = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \times K_w \rightarrow$$

$$K_H = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_H = \frac{1}{K_a} \times K_w \quad \text{atau} \quad K_H = \frac{K_w}{K_a}$$

Dari persamaan reaksi hidrolisis (4)



sehingga :

$$K_H = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_H = \frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_H = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_H [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_H [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \longrightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{garam}] = [C]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_H [C]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_H C}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times C}$$

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_w}{K_a} \cdot C \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C$$

Untuk perhitungan pH hidrolisis garam yang berasal dari basa lemah dan asam kuat,

asam lemah dan basa lemah analog dengan contoh perhitungan di atas.

a. pH Larutan Dalam Air

Dalam menghitung pH larutan, perlu diperhatikan macam larutan yang dihadapi :

a) Air murni : pada suhu kamar $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$
 $M \quad pH = 7$

b) Asam kuat, $[H^+] =$ kemolaran dari asam
 $[H^+] = C_a$

c) Basa kuat
 $[OH^-] =$ kemolaran basa
 $[OH^-] = C_a$
 $pH = 14 - pOH$

d) Asam Lemah

$$[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_a = 0$$

Jika $[H^+]$ lebih kecil dari $0,05 C_a$ gunakan rumus pendekatan.

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a} = (K_a C_a)^{1/2} \quad \text{atau} \quad pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

e) Basa lemah

Rumus pendekatan :

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b} = (K_b C_b)^{1/2} \quad \text{atau} \quad pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_b$$

f) Garam yang terjadi dari asam lemah dan basa kuat

$$pH = pK_w + pK_a + \log C_g$$

Contoh : CH_3COONa 0,1 M

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_w + \text{p}K_a + \log C_g \\ &= 7 + 2,37 - 0,5 \\ &= 8,87 \end{aligned}$$

g) Garam yang terjadi dari asam lemah dan asam kuat

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C_g$$

Contoh : NH_4Cl 0,1 M

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C_g \\ &= 7 - 2,37 + 0,50 = 5,13 \end{aligned}$$

h) Garam yang terjadi dari asam lemah dan basa lemah

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \text{p}C_b$$

pH tidak tergantung dari konsentrasi garam

jika $K_a = K_b$

Contoh: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \text{p}C_b \\ &= 7 + 2,37 - 2,37 \\ &= 7 \end{aligned}$$

i) asam-basa lemah

Campuran asam lemah dengan garamnya

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{garam}]}{[\text{asam}]}$$

Campuran basa lemah dengan garamnya

$$pOH = pK_b + \log \frac{[garam]}{[basa]}$$

Contoh : Hitung pH suatu larutan dari asam nitrit, HNO_2 , 0,200 M dan natrium nitrit 0,050 M $K_a \text{HNO}_2 = 4,5 \times 10^{-4}$

Jawab :

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{[garam]}{[asam]} \\ &= pK_a + \log \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]} \end{aligned}$$

$$pK_a \text{HNO}_2 = -\log (4,5 \times 10^{-4}) = 3,35$$

$$pH = 3,35 + \log \frac{0,050}{0,200} = 2,75$$

b. Larutan *Buffer*

Sifat larutan Buffer adalah;

- Mempunyai pH tertentu (persamaan Henderson- Hasselbalch)
- pH relatif tidak berubah jika ditambah sedikit asam atau basa
- pHnya tidak berubah jika diencerkan.

Persamaan Henderson - Hasselbalch

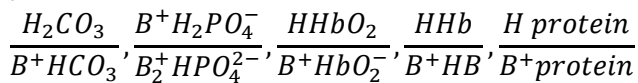
$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{[garam]}{[asam]} \\ pOH &= pK_b + \log \frac{[garam]}{[basa]} \end{aligned}$$

Daerah *Buffer* ialah daerah pH dimana suatu larutan buffer berfungsi secara efektif. Perbandingan Garam/Asam perlu dijaga; paling besar 10/1 dan paling kecil 1/10. Di lingkungan ini buffer mempunyai daerah buffer yang efektif sebesar dua satuan pH ($pK \pm 1$).

Kapasitas *Buffer* (daya dapar) ditentukan oleh jumlah asam kuat atau basa kuat yang dapat ditambahkan tanpa mengakibatkan perubahan pH yang berarti. Keefektifan suatu larutan buffer dapat diketahui dari kapasitas buffer.

$$\beta = \frac{\text{jumlah basa yang ditambah}}{\text{perubahan pH oleh penambahan basa}}$$

Kerja Buffer dalam darah, ada beberapa buffer dalam darah yang mempertahankan pH darah pada pH 7,4. Buffer yang terdapat dalam darah yaitu ;



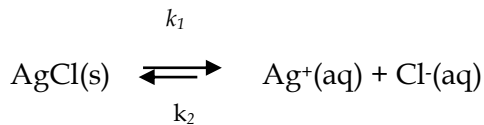
B adalah Na atau K, HHbO₂ adalah Oksihemoglobin, HHb adalah hemoglobin dan H protein adalah protein bebas.

5) Pengendapan

a. Keseimbangan Kelarutan

Banyak senyawa ion (logam dan basa) yang kelarutannya rendah dalam air (kelarutan < 0,01 mol/dm³) sehingga dapat dengan mudah membentuk larutan jenuhnya. Pada saat keadaan larutan jenuh dapat dianggap

terbentuk kesetimbangan dinamis antara zat dalam keadaan tak larut (endapan) dan ion-ionnya yang larut dalam air. Pada keadaan ini hasil kali kelarutan ion-ionnya pada suhu tetap adalah konstan. Sebagai contoh dalam larutan jenuh AgCl terjadi kesetimbangan dinamis berikut;



$$V_1 = k_1$$

$$V_2 = k_2 \times a\text{Ag}^+ \times a\text{Cl}^-$$

Pada keadaan setimbang $V_1 = V_2$

$$k_1 = k_2 \times a\text{Ag}^+ \times a\text{Cl}^-$$

$$k_1/k_2 = K_s \text{ AgCl} = a\text{Ag}^+ \times a\text{Cl}^-$$

Dalam larutan yang sangat encer aktivitas-konsentrasi, sehingga

$$K_s \text{ AgCl} = K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

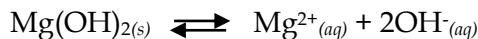
K_{sp} = tetapan hasil kali kelarutan yang harganya konstan.

Untuk BaSO_4 dengan kesetimbangan



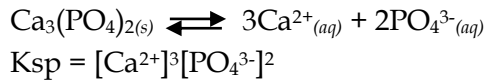
$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Untuk Mg(OH)_2 dengan kesetimbangan



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Untuk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dengan kesetimbangan



Berdasarkan contoh-contoh di atas dapat dikatakan bahwa tetapan hasil kali kelarutan (K_{sp}) adalah hasil kali konsentrasi ion-ion yang terdapat dalam kesetimbangan dipangkatkan koefisiennya. Jadi besarnya hasil kali kelarutan (K_{sp}) dapat dihitung dari kelarutannya, sebaliknya kelarutan senyawa dapat dihitung dari K_{sp} -nya.

- 1) Apabila hasil kali konsentrasi ion-ion dipangkatkan koefisiennya = $K_{sp} \rightarrow$ tidak terbentuk endapan.
- 2) Apabila hasil kali konsentrasi ion-ion dipangkatkan koefisiennya = $K_{sp} \rightarrow$ tepat saat akan mulai terbentuk endapan.
- 3) Apabila hasil kali konsentrasi ion-ion dipangkatkan koefisiennya > $K_{sp} \rightarrow$ terjadi endapan.

Tabel 2.2
Tetapan hasil kali kelarutan untuk temperatur
18-25 °C

Senyawa	K_{sp}	Senyawa	K_{sp}
$\text{Al}(\text{OH})_3$	2×10^{-33}	Pbs	7×10^{-27}
BaCO_3	$8,1 \times 10^{-9}$	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$
BaCrO_4	$2,4 \times 10^{-10}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,2 \times 10^{-11}$
BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	MgC_2O_4	$8,6 \times 10^{-5}$

Senyawa	Ksp	Senyawa	Ksp
BaSO ₄	$1,5 \times 10^{-9}$	Mn(OH) ₂	$4,5 \times 10^{-14}$
CdS	$3,6 \times 10^{-29}$	MnS	$7,0 \times 10^{-16}$
CaCO ₃	$9,0 \times 10^{-9}$	Hg ₂ Cl ₂	$2,0 \times 10^{-18}$
CaF ₂	$1,7 \times 10^{-10}$	HgS	$1,6 \times 10^{-54}$
CaSO ₄	$2,0 \times 10^{-4}$	NiS	$2,0 \times 10^{-21}$
CoS	$3,0 \times 10^{-26}$	Ag ₂ CO ₃	$8,2 \times 10^{-12}$
CuS	$8,5 \times 10^{-36}$	AgCl	$1,7 \times 10^{-10}$
Cu ₂ S	$2,0 \times 10^{-47}$	AgI	$8,5 \times 10^{-17}$
Fe(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-15}$	Ag ₂ CO ₃	$1,9 \times 10^{-12}$
Fe(OH) ₃	$1,1 \times 10^{-36}$	AgCN	$1,6 \times 10^{-14}$
FeC ₂ O ₄	$2,1 \times 10^{-7}$	AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$
FeS	$3,7 \times 10^{-19}$	Ag ₂ S	$5,0 \times 10^{-49}$
PbCl ₂	$1,6 \times 10^{-5}$	SnS	$1,0 \times 10^{-26}$
PbCrO ₄	$1,8 \times 10^{-14}$	Sn(OH) ₂	$5,0 \times 10^{-26}$
PbC ₂ O ₄	$2,7 \times 10^{-11}$	ZnS	$1,2 \times 10^{-23}$
PbSO ₄	$2,0 \times 10^{-8}$		

b. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kelarutan Endapan

a) Suhu

Kebanyakan endapan garam anorganik yang dijumpai dalam analisis kuantitatif kelarutannya meningkat dengan bertambahnya suhu/temperatur. Fenomena

ini dapat dimanfaatkan untuk proses titrasi pengendapan dan proses pencucian dengan larutan yang panas, dengan keuntungan berupa dihasilkannya partikel-partikel endapan yang besar, cepatnya proses penyaringan dan mudah larutnya kotoran yang tercampur pada endapan. Keuntungan ini sangat bermanfaat pada endapan yang cukup stabil pada suhu tinggi, tetapi pada endapan yang mudah larut, seperti magnesium amonium fosfat, PbSO_4 dan AgCl hal ini tidak bermanfaat sehingga sebelum proses penyaringan larutannya harus didinginkan dalam air es terlebih dahulu.

Pada beberapa zat pengaruh suhu ini kecil, tetapi pada zat lain pengaruh suhu ini cukup besar. Sebagai contoh kelarutan perak klorida pada suhu 10°C dan 100°C masing-masing adalah 1,72 dan 21,1 mg/dm³, sedangkan kelarutan barium sulfat pada kedua suhu tersebut masing-masing adalah 2,2 dan 3,9 mg/dm³.

Contoh lain adalah pada pemisahan timbal klorida dari perak dan raksa (I) klorida

dapat dilakukan dengan cara pemanasan. Garam timbal akan larut pada suhu yang dinaikkan sedangkan garam lain tetap berada dalam bentuk endapannya.

b) Pelarut

Kebanyakan garam anorganik lebih larut dalam air dari pada dalam pelarut organik, seperti metanol, etanol, propanol, aseton dan lain-lain. Air dibentuk oleh atom-atom yang mempunyai perbedaan harga momen dipol yang besar sehingga mudah tertarik ke dua kutub ion yang berbeda untuk membentuk ion terhidrat. Semua ion mempunyai derajat terhidrasikan dalam larutan besar dan energi yang dilepaskan oleh interaksi ion dan pelarut mampu mengatasi gaya tarik yang menahan ion-ion dalam kisi padatan. Ion dalam sebuah kristal tidak tertarik kuat pada pelarut organik, karena itu kelarutannya biasanya lebih kecil dari pada dalam air. Fenomena ini dapat dimanfaatkan oleh seorang analis untuk memisahkan dua macam zat yang dalam air sama-sama cukup larut. Sebagai contoh pemisahan $\text{PbSO}_{4(aq)}$ dan $\text{CaSO}_{4(aq)}$ dapat dilakukan secara

kuantitatif dengan larutan etanol 20%, CaSO_4 larut sedangkan PbSO_4 mengendap. Contoh lain $\text{Co}(\text{NO}_3)_{2(aq)}$ dan $\text{Sr}(\text{NO}_3)_{3(aq)}$ dapat dipisahkan dalam pelarut berupa campuran alkohol dan eter, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ larut sedangkan $\text{Sr}(\text{NO}_3)$ tidak larut.

c) Ion Senama

Suatu endapan biasanya lebih larut dalam air murni dibandingkan dalam sebuah larutan yang mengandung salah satu ion dari endapan. Sebagai contoh penambahan larutan NaF 0,01 mol kedalam larutan jenuh CaF_2 akan mengendapkan CaF_2 , hal ini disebabkan bergesernya arah kesetimbangan:



Ke arah kiri akibat dari bertambahnya konsentrasi ion F^- . Jadi secara singkat dapat dikatakan bahwa “penambahan ion sejenis/senama menyebabkan berkurangnya kelarutan suatu senyawa”.

Dalam melakukan proses pengendapan, seorang analis selalu menambahkan

pereaksi pengendap yang sedikit berlebih untuk meyakinkan sempurnanya proses pengendapan. Pada umumnya secara praktek penambahan pereaksi pengendap yang direkomendasikan hanya kira-kira 10% nya. Adanya ion senama yang sangat berlebihan dapat menyebabkan kelarutan suatu endapan akan sangat meningkat, hal ini dimaksudkan untuk mempertahankan nilai tetapan kesetimbangan endapan, dengan ion-ionnya (K_{sp}). Kadang-kadang pereaksi pengendap yang berlebih dapat menyebabkan terbentuknya senyawa kompleks yang dapat larut.

Pengaruh ion senama terhadap kelarutan suatu endapan ditunjukkan dalam perhitungan-perhitungan berikut :

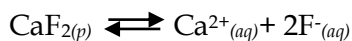
Hitung kelarutan (mol/dm^3) CaF_2 dalam

- 1) air
- 2) 0,010 M CaCl_2
- 3) 0,010 M NaF

Jika diketahui $K_{sp} = 4 \times 10^{-11}$

Penyelesaian :

Kesetimbangan yang terjadi :



1) Misal kelarutan molar $\text{CaF}_2 = x \text{ mol/dm}^3$

$$\text{Maka } [\text{Ca}^{2+}] = x \text{ dan } [\text{F}^-] = 2x$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = [x] [2x]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = 4x^3$$

$$x^3 = 10^{-11}$$

$$x = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

2) Dalam larutan CaCl_2 0,010 M kestimbangan massa adalah :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,010 + x \quad [\text{F}^-] = 2x$$

Maka

$$4 \times 10^{-11} = [0,010] + x [2x]^2$$

Karena $x \ll 0,010$, maka persamaan menjadi :

$$4 \times 10^{-11} = 0,01 \times 4x^2$$

$$4x^2 = 4 \times 10^{-9}$$

$$x = 3,2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

3) Dalam larutan NaF 0,01 M kestimbangan massa adalah

$$[\text{Ca}^{2+}] = x \quad [\text{F}^-] = 0,010 + 2x$$

Karena $2x \ll 0,010$, maka persamaan menjadi :

$$4 \times 10^{-11} = x \cdot [0,010]^2$$

$$\begin{aligned} 4 \times 10^{-11} &= 1 \cdot 10^{-4} \times \\ x &= 4 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

d) Pengaruh pH

Gejala pengaruh ion sejenis dapat dipakai untuk menerangkan mengapa pH berpengaruh pada kelarutan suatu zat. Sebagai contoh dapat dilihat pada kesetimbangan Mg(OH)_2 berikut :



Jika endapan Mg(OH)_2 berkesetimbangan dengan larutan yang sangga pada $\text{pH} = 12$, maka $\text{pOH} = 2$.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$1,2 \times 10^{-11} = [\text{Mg}^{2+}] [10^{-2}]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-11} / 10^{-4}$$

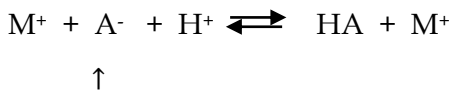
$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Padahal kelarutan Mg(OH)_2 dalam pelarut air $= 1,44 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Jadi pada larutan basa kelarutan Mg(OH)_2 jauh lebih kecil.

Apabila Mg(OH)_2 berkesetimbangan dengan larutan yang dibuat asam maka kelarutan Mg(OH)_2 akan lebih besar, hal ini sesuai

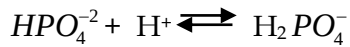
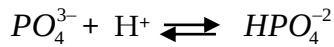
dengan pergeseran kesetimbangan kelarutan ke kanan akibat pengurangan $[\text{OH}^-]$.

Kelarutan garam dari asam lemah, seperti oksalat, sulfida, karbonat, nitrit dan N fosfat tergantung pada pH larutan. Ion hydrogen bereaksi dengan anion garam untuk membentuk asam lemah sehingga kelarutan garam akan meningkat. Misalkan asam klorida ditambahkan kepada suatu suspensi garam dari asam lemah maka terjadi kesetimbangan berikut :



Jika tetapan disosiasi asam HA sangat kecil, Akan terbuang dari dalam larutan dalam bentuk asam tak berdisosiasi HA. Akibatnya garam akan larut lagi untuk menggantikan anion yang terbuang dengan cara tersebut, dan proses ini akan berlanjut sampai kesetimbangan terjadi, atau jika asam klorida yang ditambahkan cukup banyak sampai garam tersebut melarut semuanya.

Jadi kelarutan dari misalnya PO_4^{3-} menjadi HPO_4^{-2} dan atau $H_2PO_4^-$:



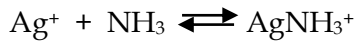
Faktor tambahan untuk meningkatkan kelarutan adalah dengan cara pemanasan kecil.

e) Terbentuknya Ion Kompleks

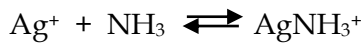
Kelarutan suatu garam (yang sedikit larut) juga tergantung pada konsentrasi dari zat-zat yang dapat membentuk kompleks dengan kation garam, pembentukan kompleks akan mengurangi konsentrasi ion logam bebasnya dalam larutan sehingga endapan dari logam akan melarut kembali untuk menggantikan kation yang hilang sampai Ksp garam tersebut terlepas. Untuk lebih jelasnya pelajailah pengaruh penambahan amoniak pada AgCl.

Sebagai contoh senyawa kompleks yang dibentuk oleh perak dan amonium, molekul

amonia disebut sebagai ligan dan ion perak disebut ion logam pusat. Kesetimbangan yang terjadi adalah ;



$$K_1 = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$



$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]}$$

K_1 dan K_2 adalah tetapan kestabilan kompleks. Apabila kedua tetapan itu dikalikan maka akan dihasilkan tetapan pembentukan untuk kompleks $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$:

$$\frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]} = K_1 \times K_2$$

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$



Tetapan pembentukan kompleks

c. Pemisahan dengan Pengendapan

Pengendapan merupakan metode yang sangat bermanfaat untuk memisahkan suatu sampel

menjadi komponen-komponennya, dan merupakan teknik pemisahan yang paling luas digunakan oleh para analis. Sebagai contoh kasus yang sederhana adalah bila suatu zat pengendap yang ditambahkan ke dalam suatu larutan yang mengandung dua macam anion, keduanya membentuk garam yang sedikit dapat larut dengan kation yang sama, misalnya bila larutan perak nitrat ditambahkan kepada larutan yang mengandung baik ion iodida maupun klorida. Pertanyaan yang timbul adalah garam mana yang lebih dulu diendapkan dan sejauh mana garam pertama itu lengkap diendapkan sebelum garam kedua mulai bereaksi dengan pereaksi itu. Hasil kali kelarutan perak klorida dan perak iodida masing-masing adalah $1,2 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ dan $1,7 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. Ternyata perak iodida yang kurang dapat larut akan mengendap terlebih dahulu. Perak klorida akan diendapkan bila konsentrasi ion Ag^+ lebih besar dari pada :

$$\frac{K_s[\text{AgCl}]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,2 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

Dan selanjutnya garam itu akan diendapkan secara serempak.

Bila perak klorida mulai mengendap, ion akan berada dalam kesetimbangan dengan kedua garam itu, dari persamaannya akan dipenuhi sebagai berikut :

$$[Ag^+] = \frac{Ks[AgI]}{[I^-]} = \frac{Ks[AgCl]}{[Cl^-]}$$

$$\text{Dan } \frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{Ks[AgI]}{Ks[AgCl]} = \frac{1,7 \times 10^{-16}}{1,2 \times 10^{-10}} = 1,4 \times 10^{-6}$$

Jadi bila konsentrasi ion iodida telah menurun menjadi sekitar seperjuta konsentrasi ion klorida, mulailah perak klorida diendapkan.

6) Elektrokimia

a. Pendahuluan

Metode analisis yang didasari oleh sifat-sifat elektrokimia dalam larutan disebut teknik Elektrokimia. Di dalam analisis elektrokimia dapat dipelajari hubungan antara konsentrasi dengan potensial (*Potensiometri*), konsentrasi dengan daya hantar listrik (*Konduktor*), konsentrasi dengan jumlah muatan listrik (*Coulomb*) dan konsentrasi dengan potensial dan arus listrik (*Polarografi*).

Sel elektrokimia dapat diklasifikasikan sebagai sel galvani bila sel digunakan untuk menghasilkan energi listrik. Bila suatu sel memerlukan energi listrik agar reaksi berlangsung, maka sel tersebut diklasifikasikan sebagai sel elektrolisis.

b. Sel Elektrokimia dan potensial Sel

Suatu sel elektrokimia terdiri dari dua penghantar listrik yang disebut elektroda, dimana kedua elektroda tersebut dicelupkan ke dalam larutan yang sesuai. Agar arus listrik dapat mengalir, beberapa hal perlu diperhatikan, yaitu;

- a) Kedua elektroda harus dihubungkan secara eksternal dengan bantuan suatu logam penghantar.
- b) Kedua larutan dimana elektroda-elektroda tersebut tercelup harus saling berhubungan satu sama lainnya, agar ion-ion dapat bergerak dari setengah sel kesetengah sel lainnya.

Elektroda di mana terjadi reaksi oksidasi disebut *anoda*, sedangkan elektroda dimana terjadi reaksi reduksi disebut *katoda*.

Berdasarkan sifatnya, elektroda terbagi menjadi dua jenis, yaitu *elektroda inert* dan *elektroda aktif*. *Elektroda inert* (contoh; Pt, C, Au) tidak berperan secara langsung dalam reaksi kimia, sedangkan *elektroda aktif* terbuat dari unsur dan berada

dalam kesetimbangannya dengan ion unsur tersebut dalam larutan (contoh; Ag, Hg, H₂).

Dalam suatu reaksi redoks ;



Tetapan kesetimbangan untuk reaksi di atas adalah;

$$K = \frac{[A^{4+}]}{[A^{2+}][B^+]^2} \dots\dots\dots (1)$$

Dalam bentuk aktifitasnya, tetapan kesetimbangan dapat pula ditulis sebagai berikut;

$$Q = \frac{(a_{A^{4+}})}{(a_{A^{2+}})(a_{B^+})^2} \dots\dots\dots (2)$$

Secara Termodinamika, perubahan energi bebas (Δ G) dari reaksi dapat dinyatakan ;

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln \dots\dots\dots (3)$$

dimana R adalah tetapan gas (8,316 Joule mol⁻¹K⁻¹) dan T adalah suhu dalam K. Potensial sel, E_{sel}, dapat dinyatakan hubungannya dengan energi bebas melalui persamaan;

$$\Delta G = -n F E_{sel} \dots\dots\dots (4)$$

Sulihan persamaan 2, 3, dan 4, menghasilkan persamaan baru

$$-FE_{sel} = RT \ln \frac{(a_{A^{4+}})}{(a_{A^{2+}})(a_{B^+})^2} - RT \ln K$$

$$E_{sel} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{A^{4+}})}{(a_{A^{2+}})(a_{B^+})^2} + RT \ln K$$

Suhu terakhir adalah tetapan yang disebut potensial standar E_{sel}^0 sehingga

$$E_{sel} = E_{sel}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{A^{4+}})}{(a_{A^{2+}})(a_{B^+})^2}$$

Mengingat $R = 8,316 \text{ Joule mol}^{-1} \text{ K}$, $T = 298^0\text{K}$, $F = 96500 \text{ coulomb}$, maka dengan mengubah $\ln$ menjadi $\log$ diperoleh persamaan akhir :

$$E_{sel} = E_{sel}^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{(a_{A^{4+}})}{(a_{A^{2+}})(a_{B^+})^2}$$

n adalah jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi redoks. Secara umum, persamaan di atas yang selanjutnya dikenal dengan sebutan persamaan Nernst dapat ditulis sebagai berikut:

$$E_{sel} = E_{sel}^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{[hasil \text{ reaksi}]}{[pereaksi]}$$

Pada prakteknya, sebenarnya E_{sel} yang terukur akan lebih kecil dari E_{sel} teoritis. Hal ini disebabkan antara lain karena pengaruh hambatan, sehingga potensial sel yang terukur menjadi :

$$E_{sel} = E_{sel}^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{[hasil \text{ reaksi}]}{[pereaksi]} - I.R$$

I adalah arus, sedangkan R adalah tahanan.

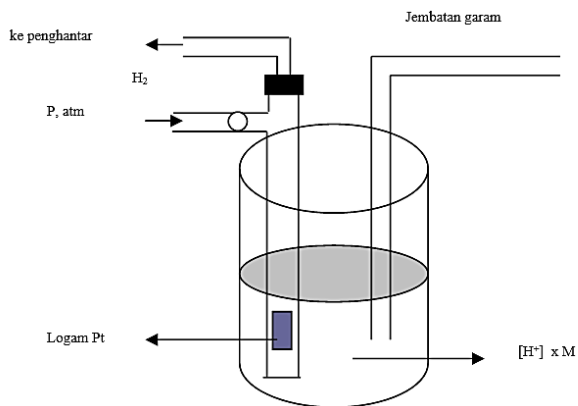
Mengingat bahwa reaksi reduksi dan oksidasi terjadi pada kutub katoda dan anoda.

Persamaan nerenst dapat dinyatakan dalam bentuk :

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{katoda}} - E_{\text{anoda}} - I.R$$

c. Penentuan Potensial Elektroda Standar

Besar potensial suatu Elektroda tidak dapat ditentukan secara langsung. Jembatan garam rena itu diperlukan suatu Elektrode pembanding dengan harga potensial tertentu yang diterima. Elektroda Standar Hidrogen (SHE) memenuhi persyaratan tersebut. Selain sebagai elektroda Standar, elektroda Hidrogen dapat pula digunakan sebagai elektroda penunjuk untuk penentuan pH. Komposisinya adalah $\text{Pt}, \text{H}_2 (\text{p atm})/\text{H}^+ (\text{x M})$



Gambar 2.3 Elektroda Hidrogen

Elektroda hidrogen dapat bertindak sebagai anaoda atau kotoda, bergantung pada setengah sel lain yang dihubungkan oleh jembatan garam. Pada penentuan E^0 suatu elektroda, maka elektroda hidrogen harus memenuhi

kriteria dimana tekanan gas H_2 1 atm dan konsentrasi H^+ dalam larutan adalah 1 M. Sesuai dengan perjanjian maka potensial Elektroda Hidrogen Standar, $\text{E}^0_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}$ adalah 0 volt, sehingga besarnya potensial sel yang terukur merupakan F harga E^0 elektroda.

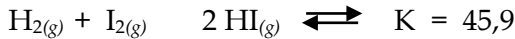
C. Latihan

3. Hitunglah pH suatu larutan $\text{NH}_3(\text{aq})$ 0,03 M dan NH_4Cl 0,07 M, $K_b \text{NH}_3(\text{aq}) = 1,8 \times 10^{-5}$
4. Tentukan harga pH dari larutan-larutan berikut ini.
 - a) $[\text{H}^+] = 0,05\text{M}$
 - b) $[\text{OH}^-] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ dan
5. Hitung pH dari Asam Asetat 0,1 M, $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ serta pH dari Amoniak 0,1 M, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$
6. Diketahui harga K_{sp} untuk $\text{CdS}_{(p)}$ adalah 1×10^{-27}
 - a) Berapa $[\text{S}^{2-}]$ yang berada dalam kesetimbangan dengan $[\text{Cd}^{2+}]$ 0,01 M?.
 - b) Jika $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ dan $[\text{S}^{2+}] = 10^{-21} \text{ M}$, apakah endapan CdS akan terbentuk?
7. Bandingkan perubahan pH jika kedalam masing-masing 1 L
 - a) air murni
 - b) larutan buffer yang mengandung NaOAc 0,5 M dan HOAc 0,5 M ditambah 1 ml HCl 0,5 M
 $K_a ; \text{HOAc} = 1,85 \times 10^{-5}$

8. 1,0 mmol AgCl dilarutkan dalam 500 ml ammonia. Konsentrasi NH_3 yang tak terkomplekskan adalah 0,10 M. Hitunglah konsentrasi Ag^+ yang tak terkomplekskan dalam larutan jika diketahui $K_1 = 2,3 \times 10^3$ dan $K_2 = 6,0 \times 10^3$.

D. Tugas

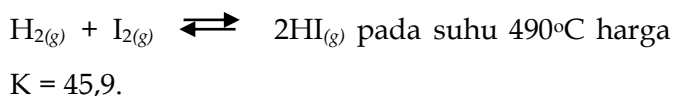
1. Dua mol HI dimasukkan dalam ruang yang volumenya 1L pada suhu 490°C . Hitung konsentrasi masing-masing komponen pada keadaan setimbang dan tentukan harga α ?.



2. Jika 2 mol H_2 , satu mol I_2 dan 3 mol HI dimasukkan dalam ruangan 2 Liter. Hitung konsentrasi masing-masing komponen pada suhu 490°C dan K untuk reaksi adalah 45,9.



3. Diskusikan apa yang dapat menyebabkan terjadinya pergeseran kesetimbangan berikut ini :



Tinjau pengaruh penambahan H_2 , I_2 dan HI, pengurangan H_2 , I_2 dan HI, merubah volume bejana, merubah suhu, memakai katalis.

4. Hitung konsentrasi dari H^+ , OaAc^- dan HOAc dari larutan HOAc 1M serta hitung derajat disosiasi asam asetat tersebut jika diketahui $K_{dis} = 1,8 \times 10^{-5}$

5. Hitung pH larutan HCl 0,05 M dan NaOH 0,1M.

E. Rangkuman

Reaksi Kimia umumnya tidak 100% menghasilkan produk. Pada saat reaksi berlangsung dan menghasilkan produk, ada sejumlah produk yang bereaksi (terurai) membentuk pereaksi kembali. Derajat suatu reaksi (mis., 20% or 80%) dapat ditentukan dengan cara mengukur konsentrasi setiap komponen yang terdapat di dalam larutan. Secara umum, Derajat Reaksi merupakan fungsi dari ; temperatur, konsentrasi, dan derajat pembentukan (penggabungan). Semua ini ditentukan oleh suatu konstanta kesetimbangan.

Kesetimbangan merupakan keadaan dimana reaksi kimia berjalan ke kanan dan ke kiri pada kecepatan yang sama dan dalam waktu yang bersamaan. Rasio konsentrasi (jumlah) pereaksi dan produk tidak berubah seiring dengan perubahan waktu. Pada reaksi yang belum mencapai kesetimbangan, Hukum Aksi Massa hanya dapat mengukur Kuosien Reaksi (*Reaction Quotient*).

Bila pada sistem kesetimbangan diganggu dengan adanya perubahan suhu , tekanan atau konsentrasi dari salah satu komponen dalam sistem maka sistem akan untuk melawan pengaruh perubahan untuk Kembali ke keadaan kesetimbangan .

Bab 3

Langkah-Langkah Pekerjaan Dalam Analisis Kimia

Bab ini akan membahas tentang prosedur atau Langkah-langkah pekerjaan dalam analisis kimia. Langkah-langkah dari proses sampling, pengubahan keadaan cuplikan atau contoh, pengukuran, perhitungan serta interpretasi data hasil pengukuran. Dalam bab ini juga dibahas kesalahan-kesalahan yang sering terjadi dalam pekerjaan analisis kimia serta dijabarkan pula statistika sederhana yang digunakan untuk analisis kimia.

A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa memahami langkah-langkah pekerjaan dalam analisis kimia serta dapat mengimplementasikannya dalam mengerjakan suatu analisis.

B. Materi

1. Langkah-Langkah dalam Analisis Kimia

Langkah-langkah pekerjaan dalam analisis kimia terdiri dari :

- 1) Sampling, yaitu mengambil cuplikan yang mewakili materi yang akan dianalisa,
- 2) Pengubahan keadaan cuplikan menjadi bentuk yang sesuai dengan kebutuhan pengukuran,
- 3) Pengukuran, dan
- 4) Perhitungan serta interpretasi data yang diperoleh dari hasil pengukuran.

a. Keadaan Kesetimbangan

Untuk keperluan analisis kuantitatif langkah awal yang penting adalah sampling cuplikan harus *representatif*, artinya dapat mewakili keseluruhan materi yang akan dianalisis. Contoh : Jika berbentuk padatan, untuk memperoleh cuplikan yang homogen biasanya cuplikan tersebut digerus atau digiling, kemudian diayak dengan menggunakan ayakan dengan ukuran (*mesh*) tertentu. Untuk memperkecil jumlah, sejumlah cuplikan dikumpulkan menjadi bentuk kerucut, lalu diratakan dan dibagi empat bagian. Dua bagian yang bersebrangan digunakan sebagai cuplikan. Jika masih terlalu banyak, bagian cuplikan yang diambil dibentuk kerucut lagi dan diperlakukan sama seperti sebelumnya sehingga jumlah cuplikan memenuhi kelayakkan untuk analisis. Jika sampel berbentuk cairan, misalnya analisis kandungan logam berat dalam air sungai yang mengalir, maka perlu dilakukan pengambilan cuplikan air dari beberapa titik yang *representatif* pada setiap jarak 50 meter atau 100 meter. Disamping itu yang perlu diperhatikan adalah tingkat kedalaman (sedimen, pertengahan dan permukaan air).

b. Pengubahan Keadaan Cuplikan

Pada umumnya cuplikan berbentuk padatan oleh karena itu perlu dilakukan pengubahan

bentuk cuplikan tersebut menjadi bentuk larutan sehingga dapat diukur. untuk mengubah cuplikan bentuk padat menjadi bentuk cair dapat dilakukan dengan :

- a) Cara basah yang dilakukan dengan pelarutan langsung menggunakan pelarut air, asam-asam seperti asam nitrat, asam sulfat, asam klorida, asam perklorat atau campurannya, dan basa. Kerja pelarut asam pada umumnya karena kemampuan asam-asam untuk bertindak sebagai oksidator atau pengompleks. Campuran asam nitrat dan asam klorida pekat (1:3) yang dikenal sebagai air raja sangat reaktif untuk melarutkan cuplikan yang mengandung logam-logam seperti emas. Untuk cuplikan yang tahan terhadap air atau asam seperti silikat, dapat dilarutkan dengan menggunakan basa seperti natrium karbonat atau natrium peroksida.
- b) Cara kering, cuplikan dilebur dengan cara dipijarkan, kemudian dilarutkan dengan air atau asam encer. Untuk mempercepat proses peleburan, biasanya

ditambahkan beberapa tetes asam-asam pekat.

Adanya gangguan atau *interferensi* dari suatu konstituen terhadap pengukuran konstituen tertentu perlu diperhatikan. Misalnya, jika kita ingin menganalisis kadar aluminium dalam suatu cuplikan yang mengandung besi dalam jumlah yang besar dengan cara spektrofotometri menggunakan pereaksi aluminon. Baik ion Al^{3+} maupun ion Fe^{3+} sama-sama membentuk kompleks berwarna merah dengan aluminon. Oleh karena itu, sebelum direaksikan dengan aluminon, ion Fe^{3+} harus diubah terlebih dahulu menjadi Fe^{2+} dengan menambahkan asam tioglikolat. Ion Fe^{2+} tidak membentuk kompleks berwarna dengan aluminon. Cara lain untuk menghilangkan gangguan dari konstituen lain adalah dengan pemisahan. Misalnya pada penentuan Mg dengan metode gravimetri menggunakan pengendap oksalat. Kalau dalam cuplikan terkandung pula ion besi, maka ion tersebut dapat turut mengendap sebagai oksalat, disamping ion Mg. Oleh karena itu, sebelum ditambahkan pereaksi oksalat, ion besi diendapkan terlebih dahulu sebagai hidroksida pada pH sekitar 6,5. Besi (III) mengendap sebagai hidroksida, sedangkan Mg(II) tidak, sehingga keduanya dapat dipisahkan dengan cara penyaringan.

c. Pengukuran

Sifat kimia dan fisika digunakan dasar untuk melakukan pengukuran baik kuantitatif dan kualitatif serta melibatkan reaksi-reaksi kimia di dalamnya, seperti *volumetri* dan *gravimetri*. Kedua metode tersebut dikatakan klasik namun masih digunakan hingga sekarang, karena menunjukkan ketelitian dan kecermatan yang handal. Selain itu penggunaan instrumen moderen yang lebih canggih yang juga didasarkan sifat fisika kimia, sekarang ini lebih disukai untuk pengukuran karena memiliki tingkat ketelitian dan kecermatan yang tinggi serta efisien, efektif, mudah dan cepat dalam pengoperasiannya.

d. Perhitungan serta interpretasi data hasil pengukuran

Hasil pengukuran dengan cara titrasi atau gravimetri misalnya, data selanjutnya diolah berdasarkan hubungan stoikhiometri yang sederhana berdasarkan reaksi kimia yang terjadi. Sedangkan dari hasil pengukuran dengan spektrofotometer, diperoleh data berupa absorbans, yang dapat dihubungkan dengan konsentrasi atau kadar suatu zat dalam cuplikan. Perlu di ingat, bahwa hasil-hasil yang diperoleh dengan cara-cara analitik tidaklah selalu mudah dan sederhana. Oleh karena itu cara statistika kimia dapat digunakan untuk meminimalisasi kesalahan-

kesalahan yang dibuat selama pengerjaan dan pengukuran, agar dapat diperoleh tafsiran data dan kesimpulan yang tepat dengan tingkat kepercayaan yang tinggi.

2. Kesalahan dalam Analisis Kimia

Kesalahan yang terjadi dalam pengerjaan analisis kimia tidak dapat dihindari. Kesalahan dalam analisis adalah menghasilkan perbedaan *numerik* antara hasil analisis dengan nilai sebenarnya. Pada dasarnya dalam analisis kimia, kesalahan dapat dikelompokkan menjadi tiga kelompok, yaitu *kesalahan tertentu (metode/cara analisis)* dan *kesalahan operasional*, serta *kesalahan instrumental*.

a. Kesalahan metode/cara analisis

Dalam suatu analisis kimia, kesalahan metode merupakan hal yang paling sering terjadi. Pada umumnya kesalahan tersebut bersumber pada biasanya hasil pengukuran karena adanya zat lain yang mempengaruhi pengukuran zat yang memang akan diukur dalam cuplikan. Gangguan zat lain tersebut dapat berdampak positif atau negatif terhadap hasil pengukuran. Misalnya pada penentuan kadar Al secara gravimetri dengan pereaksi pengendap amonia. Kalau dalam cuplikan selain Al terkandung pula Fe (dalam larutan berbentuk Fe^{3+}), maka ion besi akan turut mengendap, sehingga pada akhirnya akan memperbesar hasil pengukuran. Sebaliknya, pada penetapan besi (III) dengan cara kolorimetri menggunakan

pereaksi pengompleks tiosianat, maka hasil pengukuran akan diperoleh lebih rendah dari yang seharusnya jika dalam cuplikan terdapat zat pereduksi.

b. Kesalahan Operasional

Pada umumnya kesalahan ini terjadi karena terbatasnya kemampuan analis dalam melakukan pekerjaan analis, misalnya salah membaca prosedur, atau salah dalam mengoperasikan alat.

c. Kesalahan Instrumental

Kesalahan ini terjadi karena ketidakmampuan alat ukur untuk bekerja sesuai dengan standar yang diperlukan. Misalnya pada penggunaan spektrofotometer, seringkali terjadi penyimpangan nol dalam pembacaan. Kesalahan seperti itu dapat diatasi dengan selalu menggunakan blanko dan kurva kalibrasi.

Pada umumnya, kesalahan pada analisis kuantitatif dinyatakan secara relatif terhadap hasil sesungguhnya dalam bentuk % kesalahan.

$$\% \text{Kesalahan} = \frac{\text{hasil sebenarnya} - \text{hasil pengamatan}}{\text{hasil sebenarnya}}$$

3. Statistika sederhana untuk kimia

Statistika adalah metode yang umum digunakan untuk pengolahan data hasil analisis. Beberapa istilah dalam statistik yang akan sering ditemui pada pengolahan data kimia akan dijelaskan berikut ini :

- a. Mean (harga rata-rata, $\bar{X}$) ; adalah nilai rata-rata dari sekumpulan data yang diperoleh, yang merupakan ukuran untuk kecenderungan sentral. Untuk n kali pengukuran, maka nilai rata-ratanya adalah :

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- b. Simpangan baku (s)

Pada umumnya kita bekerja dengan contoh bahan alam. Bila penetapannya dilakukan berulang kali, seringkali hasilnya bervariasi. Parameter simpangan baku (s) dapat digunakan sebagai ukuran variabilitas hasil analisis. Simpangan baku dapat dinyatakan oleh persamaan :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{JK}{n-1}} \quad \text{dimana JK adalah jumlah}$$

kuadrat

Contoh soal : Di bawah ini hasil analisis nikel dalam bahan galian, masing-masing dari 1 gram contoh, dengan lima kali replikasi.

Percobaan I	II	III	IV	V
mg nikel 5,0	5,3	5,7	4,8	5,2

Hitunglah kadar nikel rata-rata dalam cuplikan mg/g cuplikan, serta hitung variabilitasnya.

Jawab :

Mg nikel (x)	$(x - \bar{X})$	$(x - \bar{X})^2$
5,0	-0,2	0,04
5,3	+0,1	0,01
5,7	+0,5	0,25
4,8	-0,4	0,16
5,2	0,0	JK = 0,46

$$\sum x = 26,0$$

$$\bar{X} = \sum x / n = 26 / 5 = 5,2$$

$$S = \sqrt{JK / n - 1} = \sqrt{0,46 / 4} = 0,3$$

Jadi variabilitasnya adalah 0,3 mg

- c. Batas keterpercayaan / ketangguhan

Misalnya kita menentukan kadar gula dalam darah dari 20 orang dewasa per 100 mL darah. Kadar gula yang sesungguhnya (μ) tidak kita ketahui.

Tabel 3.1. Tabel untuk t

Df	t				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62
2	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41
8	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44
12	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,62	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97
18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
20	1,73	2,09	2,53	2,85	3,85
21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
25	1,71	2,06	2,48	2,79	3,73
26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65

Dalam hal ini kita dapat menentukan daerah di sekitar μ yang merupakan batas keterpercayaan/ ketangguhan data, yang dinyatakan sebagai berikut :

$$\mu = \bar{x} \pm t(s_x) \quad s_x = s / \sqrt{n}$$

dimana nilai t diperoleh dari Tabel 4.1 pada tingkat kepercayaan 95% atau 99% pada derajat kebebasan $DB = n - 1$

Contoh : Tetapkan batas ketangguhan μ pada tingkat kepercayaan 95 % dari data hasil analisis nikel pada soal terdahulu.

Jawab

$$X = 5,2 \quad s = 0,3 \quad s_x = 0,3/\sqrt{5} = 0,134$$

Dari tabel nilai t (Tabel 3.1), harga t pada tingkat kepercayaan 95%.

Atau $P = 0,05$ adalah 2,78, pada derajat kebebasan $DB = 5 - 1 = 4$

$$\begin{aligned} \text{Maka } \mu &= 5,2 \pm 2,78 (0,134) \\ &= 5,2 \pm 0,37 \end{aligned}$$

- d. Ukuran penolakan data hasil pengamatan (Uji Q)

Apabila dari sederetan data hasil analisis ditemukan ada data yang meragukan, apakah data tersebut perlu dibuang atau tidak mengingat data tersebut agak terlalu berbeda dari yang lainnya, maka data tersebut dapat diuji kelayakan pakainya, dengan uji Q. Pada uji Q, pertama-tama dihitung harga Q untuk

data yang mencurigakan (X_c) tersebut dengan rumus :

$$Q = \frac{X_c - X_a}{X_c - X_b}$$

dimana X_a adalah data tertinggi, sedangkan X_b adalah data terendah dari deretan data hasil analisis.

Selanjutnya dari Tabel 3.2 dapat diperoleh harga Q tabel untuk sejumlah n data. Jika ditemukan Q_{hitung} lebih besar dari Q_{tabel} , maka artinya data tersebut sudah berada diluar *range*, sehingga harus dibuang. Demikian sebaliknya, jika Q_{hitung} lebih kecil dari Q_{tabel} , artinya data masih berada dalam *range*, sehingga tidak perlu dibuang.

Tabel 3.2. Nilai Kuosien Penolakkan, Q

Jumlah Pengamatan	$Q_{0,90}$
3	0,90
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47

Jumlah Pengamatan	$Q_{0,90}$
9	0,44
10	0,41

Contoh :

Dari hasil analisis diperoleh normalitas suatu larutan adalah : 0,1014 : 0,1012 ; 0,1016 ; 0,1019. Data terakhir kelihatannya agak meragukan karena terlalu tinggi. Tentukan apakah data terakhir tersebut perlu dibuang atau tidak.

Jawab :

$$Q = \frac{0,1019 - 0,1016}{0,1019 - 0,1012} = 0,43$$

Dari Tabel 3.2, harga Q untuk $n = 4$ adalah 0,76

Karena $Q_{hitung} (0,43) < Q_{tabel} (0,76)$, maka data tersebut tidak perlu dibuang.

- e. Membandingkan hasil analisis dari dua metode

Ketervariasian dua seri data hasil analisis, misalnya yang diperoleh dengan dua metode yang berbeda dapat diketahui melalui uji F.

Berdasarkan uji tersebut, maka ketervarian
dinyatakan sebagai,

$$F = \frac{S_f^2(terbesar)}{S_{II}^2(terkecil)}$$

Tabel 3.3 Nilai angka banding variansi, F

DB₂ derajat bebas yang berhubungan dengan variansi yang terbesar, sedangkan
DB₂ derajat bebas yang berhubungan dengan variansi yang terkecil

P = 0,05

DB₂ DB₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4	199.7	215.6	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54

DB₂ DB₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35

P = 0,01

DB₂ DB₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056
2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39	99.40
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35	27.23
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.46	10.46	10.29	10.16	10.05
6	13.75	10.92	9.73	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26
10	10.04	7.56	6.55	5.99	4.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37

Contoh : Suatu contoh yang sama dianalisis dengan dua metode yang berbeda. Berikut ini adalah hasilnya :

Metode A	Metode B
95,6	93,3
94,9	92,1
96,2	94,7
95,1	90,1
95,8	95,6
96,3	90,0
96,3	94,7
n = 6	n = 7

rata-rata $\bar{X}_A = 95,93$ dan $\bar{X}_B = 92,93$

$$S_A^2 = 0,324$$

$$S_B^2 = 5,14$$

$$DBA = 6 - 1 = 5$$

$$DBB = 7 - 1 = 6$$

$$F = 5,14 / 0,324 = 15,9$$

Dari tabel variansi (F), pada P = 0,01 (tingkat kepercayaan 99%) diperoleh harga F = 10,46 $F_{hitung} > F_{tabel}$, berarti ketervariasian kedua metode cukup besar.

4. Ketepatan dan Kecermatan

Setiap hasil pekerjaan analisis harus memenuhi kriteria terutama dalam hal ketepatan (*accuracy*) dan Kecermatan/ketelitian (*precision*). Ketepatan suatu hasil pengukuran ialah besar atau kecilnya penyimpangan yang diberikan oleh hasil pengukuran dibandingkan dengan nilai sebenarnya. Se jauh mana ketepatan suatu hasil pengukuran dapat diketahui dengan cara membandingkan hasil pengukuran dengan nilai sebenarnya. Hasil perhitungan kesalahan seperti telah diuraikan terdahulu dapat memberikan gambaran mengenai ketepatan pengukuran. % kesalahan yang besar menunjukkan ketepatan pengukuran yang rendah. Demikian sebaliknya, ketepatan pengukuran tinggi pada % kesalahan yang rendah.

Kecermatan menyangkut keberulangan hasil pengukuran. Jika keberulangan hasil pengukuran variasinya kecil, maka dapat dikatakan bahwa kecermatannya tinggi. Sebenarnya istilah ketepatan dan kecermatan tidak berkaitan satu sama lain. Suatu analisis yang ketepatannya rendah mungkin saja mempunyai kecermatan yang tinggi.

Kecermatan dapat dinyatakan oleh besar-kecilnya simpangan baku. Ini dapat diperoleh dengan jalan melakukan analisis berulang-ulang (untuk analisis kimia, pada umumnya dilakukan enam kali pengulangan/enam cuplikan), dan pengukuran masing-masing cuplikan dilakukan dengan cara *duplo*. Kecermatan seringkali dinyatakan dalam batas kepercayaan 95%, sebagai berikut :

$$\text{Kecermatan} = \bar{X} \pm t.s$$

Dimana:

- $\bar{X}$ = rata-rata nilai hasil analisis
 S = simpangan baku = $\sqrt{\sum d^2 / n}$
 D = selisih nilai *duplo*
 n = banyaknya cuplikan yang diukur
 t = diperoleh dari table pada derajat kebebasan DB= N/2

C. Latihan

1. Jelaskan langkah-langkah yang harus ditempuh pada proses analisis kimia !.
2. Jelaskan kesalahan-kesalahan dalam melakukan analisis kimia !.
3. Apa yang dimaksud dengan Ketepatan dan Kecermatan dalam analisis kimia !.

D. Tugas

1. Jelaskan secara rinci (lengkapi dengan gambar) untuk preparasi sampel padat dengan metode *Conning Quartering*.
2. Berikanlah contoh kasus dalam bidang farmasi tentang pengubahan keadaan cuplikan dengan cara basah dan cara kering. Setiap mahasiswa memberikan contoh kasus berbeda.
3. Jelaskan secara rinci tentang kesalahan dalam analisis kimia (fokuskan pada bagaimana terjadi kesalahan dan dampak dari kesalahan tersebut):
 - a. Kesalahan tertentu (metode/cara analisis)
 - b. Kesalahan operasional

c. Kesalahan instrumental

E. Rangkuman

Untuk keperluan analisis kuantitatif langkah awal yang penting adalah sampling cuplikan harus representatif, artinya dapat mewakili keseluruhan materi yang akan dianalisis. Untuk memperkecil jumlah, sejumlah cuplikan dikumpulkan menjadi bentuk kerucut, lalu diratakan dan dibagi empat bagian. Jika sampel berbentuk cairan, misalnya analisis kandungan logam berat dalam air sungai yang mengalir, maka perlu dilakukan pengambilan cuplikan air dari beberapa titik yang representatif pada setiap jarak.

Untuk mengubah cuplikan bentuk padat menjadi bentuk cair dapat dilakukan dengan cara basah yang dilakukan dengan pelarutan langsung menggunakan pelarut air, asam-asam seperti asam nitrat, asam sulfat, asam klorida, asam perklorat atau campurannya, dan basa dan untuk cara kering, cuplikan dilebur dengan cara dipijarkan, kemudian dilarutkan dengan air atau asam encer.

Bab 4

Analisis Kualitatif Anion dan Kation Anorganik

Bab ini akan membahas tentang analisis anion dan kation anorganik dan cara mengidentifikasinya yang didasarkan pada reaksi dalam larutan; pengamatan warna, bau, serta bentuk kristal. Pembahasan materi dalam bab ini sangat erat kaitannya dengan bab-bab selanjutnya yaitu analisis kuantitatif cara gravimetri dan volumetri. Dalam bab ini mahasiswa akan memahami analisis kualitatif yang terdiri dari uji pendahuluan, pemeriksaan kation dan pemeriksaan anion. Zat yang dianalisis dapat berupa zat padat non logam, larutan, dan logam atau aliasi, serta dapat dilakukan terhadap zat murni tunggal maupun campuran.

A. Tujuan Pembelajaran

Setelah mempelajari bab ini mahasiswa diharapkan dapat: a) menguasai dan memahami teori analisis kualitatif anion dan kation anorganik; b) menerangkan tentang pemeriksaan pendahuluan yang dilakukan untuk mengidentifikasi anion dan kation, dan c) menjelaskan penggolongan kation berdasarkan cara H_2S .

B. Materi

Dalam analisis kualitatif pengamatan visual merupakan hal yang penting. Bila kita dihadapkan pada suatu larutan yang tidak diketahui, pertanyaan yang timbul adalah "Apakah warnanya? ". Warna

adalah penting, karena beberapa ion anorganik dapat diketahui dari warnanya yang spesifik. Walau demikian kita tidak boleh menarik kesimpulan secara tepat terutama bila yang dianalisis berupa larutan terdiri atas campuran beberapa ion agar tidak terjadi kesimpulan yang salah. Misalnya, larutan yang mengandung ion Co^{2+} berwarna pink dan larutan yang mengandung Ni^{2+} berwarna hijau, bila saling bercampur akan menjadi tidak berwarna. Amatan visual berkaitan dengan warna dari sampel padatan juga penting. Warna-warna endapan yang dihasilkan dari reaksi dalam larutan kadang-kadang menunjukkan identitas dari endapan yang terbentuk. Larutan Pb^{2+} dan I^- keduanya tidak berwarna, yang apabila keduanya dicampurkan akan terbentuk endapan kuning terang dari PbI_2 . Komponen-komponen penyusun campuran padat seringkali diidentifikasi dari masing-masing warnanya.

Analisis kation dan anion seringkali dibantu dengan diagram alir, yang menggambarkan langkah-langkah sistematis untuk mengidentifikasi jenis anion dan kation. Dalam diagram alir analisis kuantitatif anion dan kation dimulai dari ion yang ditanyakan, pereaksi yang perlu ditambahkan, kondisi eksperimen dan rumus kimia produk yang dihasilkan. Dalam kerja laboratorium yang berkaitan dengan analisis ion sangat penting mengikuti urutan dari langkah-langkah analisis yang telah ditetapkan dalam diagram alir.

Analisis kualitatif umumnya terbagi menjadi tiga bagian yaitu uji pendahuluan, pemeriksaan kation dan pemeriksaan anion. Zat yang dianalisis dapat

berupa zat padat non logam, larutan, dan logam atau aliasi. Serta dapat dilakukan terhadap zat murni tunggal maupun campuran. Analisis kualitatif dapat juga dilakukan dengan cara klasik maupun moderen. Cara klasik didasarkan pada reaksi dalam larutan; pengamatan warna, bau, bentuk kristal, dan sebagainya. Sedangkan dalam cara moderen biasanya digunakan instrumen, misalnya kromatografi.

1. Uji Pendahuluan

Pemeriksaan pendahuluan meliputi pemeriksaan pendahuluan dengan uji kering, meliputi:

- 1) Sampling, yaitu mengambil cuplikan yang mewakili materi yang akan dianalisa,
- 2) Mempelajari rupa dan bentuk zat pada suhu kamar (bentuk, warna, bau)
- 3) Memanaskan zat dalam pipa pijar, gejala-gejala yang dapat lihat adalah : (1) Perubahan warna; (2) Melumer; (3) Menyublim; (4) Keluarnya uap air; dan (5) Keluarnya uap atau gas.
- 4) Tes Nyala

Tes nyala dilakukan antara lain dengan cara mencelupkan kawat platina atau nikrom yang telah bersih ke dalam HCl pekat lalu disentuhkan ke dalam zat yang akan diperiksa, kemudian dimasukkan ke dalam nyala pada daerah oksidasi bawah. Warna nyala dapat dilihat dengan mata langsung atau melalui kaca kobal.

Tabel 4.1
Beberapa Warna Nyala

Logam	Warna Nyala	Warna Nyala melalui kaca kobalt
Na	Kuning	Tidak tampak (tidak ada warna)
K	Lembayung	Merah tua
Ca	Merah bata	Hijau muda
Sr	Merah tua	Ungu
Ba	Hijau kekuningan	Hijau kebiruan

5) Tes mutiara boraks, fosfat dan natrium karbonat

Mutiara boraks atau fosfat dapat dibuat pada bagian lup kawat ose yang biasa digunakan untuk tes nyala. Warna mutiara pada nyala oksidasi diamati waktu panas maupun dingin, kemudian mutiara dipanaskan pada nyala reduksi dan diamati dalam keadaan panas maupun dingin. Untuk mutiara boraks ini biasanya boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ yang bila dipanaskan akan kehilangan air hablur dan berubah menjadi B_2O_3 . Mutiara-mutiara yang berwarna khas dapat dihasilkan dari garam-garam yang mengandung tembaga, besi, kromium, mangan, kobal dan nikel. Bila zatnya berwarna putih maka boraks

diganti garam fosfat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yang sesudah dipanaskan akan kehilangan NH_3 dan H_2O dan berubah menjadi NaPO_3 .

Mutiara natrium karbonat dibuat dengan cara melumerkan sedikit Na-karbonat pada kawat platina dalam nyala bunsen. Mutiara karbonat berwarna putih dan buram.

6) Tes reduksi arang kayu

Tes ini dilakukan pada sebangkah arang yang dikeruk membentuk rongga kecil. Sedikit zat ditaruh di dalam rongga, dan dipanasi dalam nyala oksidasi. Garam kristalin akan pecah menjadi bagian-bagian kecil. Pembakaran menandakan adanya zat pengoksidasi (nitrat, nitrit, klorat dan sebagainya). Lebih sering zat tersebut dicampur dengan natrium karbonat anhidrat yang dua kali lebih banyak atau campuran lelehan nyala pereduksi. Reaksi awal terdiri dari pembentukan karbonat dari kation-kation yang ada dan garam alkali dan anion-anion. Garam alkali diserap oleh arang yang berpori dan karbonat sebagian besar terurai menjadi oksida dan karbon dioksida. Oksida logam dapat terurai lebih lanjut atau tereduksi menjadi logam atau tetap tak berubah. Urutan kemudahan direduksi ; Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag.

Pemeriksaan hasil reaksi dengan asam sulfat encer dan pekat dilakukan sebagai berikut ; sedikit zat dicampur dengan 1 mL asam sulfat 1 M 1-2 mL asam sulfat pekat, jika perlu dipanaskan. Akan dapat terjadi gas tak berwarna (misalnya H_2S , CO_2 , HOAc) dan gas berwarna (misalnya Br_2 , NO_2 , Cl_2).

Pemeriksaan kation dan anion yang senyawanya mudah menguap meliputi pemeriksaan adanya ion-ion amonium (NH_4^+), karbonat ($\text{CO}_3^{=}$), Asetatn (CH_3COO^-), hipoklorit (ClO^-) dan Sulfida ($\text{S}^{=}$).

- a) NH_4^+ : Sedikit zat asal ditambah larutan NaOH lalu dipanaskan. Adanya amonia dapat dibuktikan dari baunya, perubahan warna kertas lakmus merah menjadi biru, pereaksi Nessler menjadi coklat.
- b) $\text{CO}_3^{=}$: Zat asal diasamkan dengan HCl encer, gas yang terjadi diperiksa dengan air kapur atau air barit. Kekeruhan menandakan menandakan adanya ion karbonat.
- c) CH_3COO^- : Zat asal digerus dengan KHSO_4 . Adanya asetat diketahui dari baunya.
- d) ClO^- : Zat asal diekstrak, ekstraknya diasamkan dengan asam asetat lalu diendapkan dengan Pb^{2+} .

e) $S^{=}$: Zat asal diasamkan dengan HCl, gas yang terjadi diperiksa dengan kertas Pb-asetat. Adanya warna hitam pada kertas menandakan adanya $S^{=}$.

Untuk cuplikan padat yang non logam pemeriksaan pendahuluan antara lain meliputi rupa (warna, bau), pemanasan dalam tabung uji, dan tes nyala. Sedangkan untuk cairan (cuplikan dalam larutan), selain mengamati warna, bau dan sifat-sifat fisika yang khusus juga memeriksa sifat larutan tersebut terhadap kertas lakmus. Beberapa contoh senyawa berwarna adalah sebagai berikut:

- a) Merah : Pb_3O_4 , HgI_2 , $K_3\{Fe(CN)_6\}$
- b) Merah jingga: dikromat
- c) Merah jambu: garam-garam dari mangan dan kobalt yang berhidrat.
- d) Kuning: $K_4\{Fe(CN)_6\} \cdot 3H_2O$, besi (III)klorida dan nitrat, kromat
- e) Hijau : garam-garam besi (II), garam-garam nikel, dan $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.
- f) Biru : garam-garam kobalt anhidrat, garam-garam tembaga(II) berhidrat
- g) Coklat : Fe_3O_4
- h) Hitam : MnO_2

Bila zat dilarutkan dalam air atau dalam asam encer, warna larutan harus diperhatikan karena mungkin memberikan keterangan yang berharga. Di bawah ini diberikan beberapa contoh warna ion yang terdapat dalam larutan encer.

- a) Biru: tembaga(II)
- b) Hijau: nikel, besi(II) , kromium(III)
- c) Kuning: kromat, heksasianoferrat(II)
- d) merah jingga: dikromat
- e) Ungu: Permanganat
- f) Merah jambu: kobalt

Pada dasarnya pemeriksaan pendahuluan menghasilkan kesimpulan sementara. Contoh: ditemukan suatu zat berwarna biru. Zat apakah itu?. Untuk menjawab pertanyaan tersebut ditentukan dahulu sifat-sifat fisiknya antara lain: warna, bentuk, bau dan kelarutannya dalam air. Dari pemeriksaan pendahuluan ditemukan bahwa zat tersebut bentuknya serbuk, warnanya biru, tidak berbau, dan larut dalam air. Kesimpulan sementara zat tersebut adalah $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Untuk membuktikannya maka harus dilakukan uji kation dan anion.

2. Pemeriksaan kation berdasarkan skema H_2S

Kation dalam suatu cuplikan dapat diketahui dengan melakukan uji menggunakan pereaksi-pereaksi yang spesifik, tetapi agak sulit mendapatkan pereaksi yang spesifik untuk

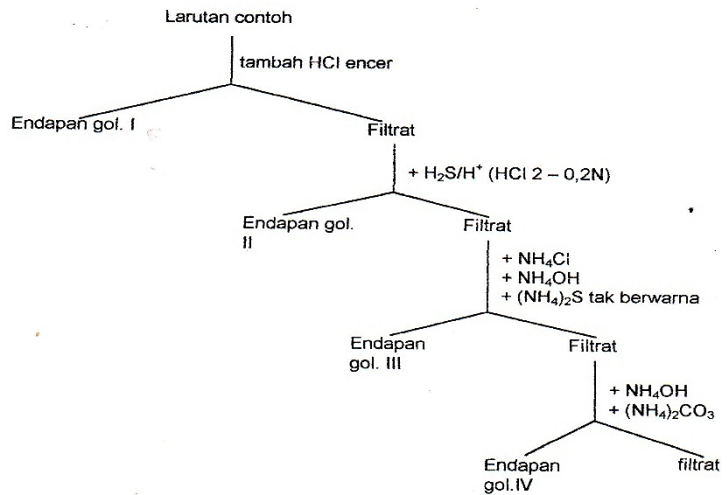
setiap kation. Oleh karena itu umumnya dilakukan terlebih dahulu penggolongan kation. Untuk melakukan penyelidikan kation dengan cara basah, cuplikan padat harus dilarutkan dahulu sebelum dilakukan pengendapan golongan dan reaksi identifikasi.

Untuk mendapatkan larutan cuplikan, zat yang akan dianalisis di homogenkan baru dilarutkan. Sebagai pelarut dicoba berturut-turut air, HCl pekat, HNO_3 pekat, air raja ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$). Mula-mula dicoba dalam keadaan dingin lalu dalam keadaan panas. Bila pelarutnya HCl pekat, larutan harus diuapkan sampai sebagian besar HCl habis. Bila pelarutnya HNO_3 atau air raja, maka semua asam harus dihilangkan dengan cara menguapkan larutan sampai hampir kering, kemudian ditambah sedikit HCl, diuapkan lagi sampai volumenya sedikit lalu diencerkan dengan air.

Larutan cuplikan dapat mengandung bermacam-macam kation. Ada beberapa cara pemeriksaan kation secara sistematis, misalnya cara fosfat dari *Remy*, cara *Peterson* dan cara H_2S . Pada kesempatan ini akan dibahas pemisahan kation berdasarkan skema H_2S menurut *Bergman* yang diperluas oleh *Fresenius*, *Treadwell* dan *Noyes*.

Dalam cara H_2S ini kation-kation diklasifikasikan dalam lima golongan berdasarkan sifat-sifat kation tersebut terhadap beberapa pereaksi. Pereaksi golongan yang paling umum dipakai adalah asam florida, hidrogen sulfida, amonium sulfida,

dan amonium karbonat. Jadi klasifikasi kation di dasarkan atas perbedaan kelarutan dari klorida, sulfida, dan karbonat kation tersebut. Penambahan pereaksi golongan akan mengendapkan ion-ion dalam golongan tersebut. Masing-masing golongan kemudian dipisahkan dan dilakukan pemisahan ion-ion segolongan untuk kemudian dilakukan identifikasi terhadap masing-masing ion. Pemisahan kation berdasarkan cara H_2S dapat dilihat pada tabel 4.2 dan gambar 4.1



Gambar 4.1. Skema Pemisahan Kation Cara H_2S
Tabel. 4.2. Pemisahan Kation berdasarkan cara H_2S

Ke dalam ± 5 mL larutan contoh diteteskan HCl 2N. Bila ada endapan, penambahan HCl 2N diteruskan sampai tidak keluar lagi endapan. Lalu disaring.			
Endapan Golongan HCl	Saringan - Tidak boleh mengeluarkan endapan lagi dengan HCl 2N - ± 5 mL HCl 4N - Dipanaskan sampai hampir mendidih $\pm 80^{\circ}\text{C}$ lalu dialiri gas H_2S selama 2 atau 3 menit. - Baik ada endapan maupun tidak, larutan diencerkan sampai ± 100 mL dengan aquades sampai keasaman larutan menjadi $\pm 0,2\text{N}$ (diperiksa dengan metil lembayung) - Dipanaskan - Dialiri H_2S lagi selama 10 menit dan terus disaring		
	Endapan Golongan H_2S	Saringan - Tidak boleh mengeluarkan endapan lagi dengan H_2S - Larutan dimasak untuk menghilangkan H_2S (dicek dengan kertas Pb asetat) - + 2 mL HNO_3 dan dimasak 2 atau 3 menit - ± 5 mL NH_4Cl - + NH_4OH sampai alkalis lemah - + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tidak berwarna. - Larutan dimasak lalu disaring	
		Endapan Golongan $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Saringan - Tidak boleh mengeluarkan endapan lagi dengan $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - Larutan dikisatkan sampai ± 10 mL - + NH_4OH dan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ berlebih - dipanaskan sebentar $\pm 60^{\circ}\text{C}$ - biarkan 5 menit - saring
		Endapan Golongan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Saringan - Larutan dibagi 2 yang tidak sama - Bagian yang kecil dikisatkan sampai kering, residu (sisa) putih menunjukkan adanya golongan sisa

a. Golongan I

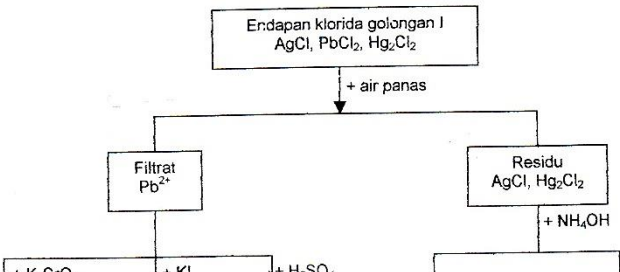
Kation golongan I (Pb^{2+} , Hg^+ , Ag^+) membentuk endapan dengan HCl encer. Endapan tersebut adalah PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 dan AgCl yang semuanya berwarna putih. Untuk memastikan apakah endapan tersebut hanya mengandung satu kation ataukah ada dua tiga kation maka

dilanjutkan dengan pemisahan dan identifikasi kation golongan I yang caranya dapat dilihat pada Tabel 4.3

Tabel 4.3. Pemisahan dan Identifikasi Kation Gol.I

- Endapan mungkin mengandung $PbCl_2$, $AgCl$, dan Hg_2Cl_2 - Cuci endapan diatas saringan, mula-mula dengan 2 mL HCl encer lalu 2-3x dengan sedikit air dingin. Air cucian dibuang. - endapan dipindahkan ke dalam gelas kimia kecil ± 15 mL air → - Saring panas-panas.		
RESIDU - Mungkin mengandung Hg_2Cl_2 dan $AgCl$ - endapan dicuci beberapa kali dengan air panas sampai air cucian tidak memberi endapan dengan larutan K_2CrO_4; ini tanda Pb sudah tidak ada - + 10-15 mL larutan NH_4OH (1:1) panas pada endapan		FILTRAT Mungkin mengandung $PbCl_2$ Larutan didinginkan, biasanya $PbCl_2$ keluar sebagai kristal Filtrat dibagi 3
RESIDU Jika hitam, terdiri dari $Hg(NH_2)Cl + Hg$ endapan dilarutkan dalam 3-4 mL air raja mendidih, encerkan, saring jika perlu. Lalu + larutan $SnCl_2 \rightarrow$ endapan putih Hg_2Cl_2 berubah jadi Hg $Hg^+ \oplus$	FILTRAT Mungkin mengandung $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Bagi 2 : 1. Asamkan dengan HNO_3 encer $\rightarrow AgCl \downarrow$ putih 2. + beberapa tetes $KI \rightarrow AgI \downarrow$ kuning muda $Ag^+ \oplus$	1. + larutan $K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$ kuning tidak larut dalam CH_3COOH encer 2. + larutan $KI \rightarrow PbI_2 \downarrow$ kuning larut dlm air mendidih. Larutan tidak berwarna ketika didinginkan keluar kristal-kristal kuning 3. + H_2SO_4 encer $\rightarrow PbSO_4 \downarrow$ putih larut dalam larutan amonium asetat $Pb^{2+} \oplus$

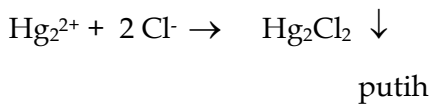
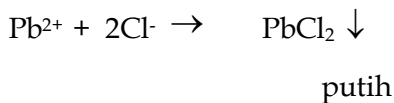
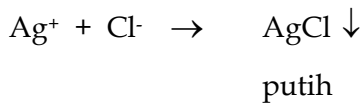
Dari tabel 4.3 dapat dibuat bagan alir yang dapat dilihat pada gambar 4.2



Gambar 4.2 Skema Pemisahan dan Identifikasi Kation Golongan I

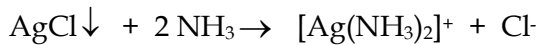
Adapun reaksi-reaksi yang terjadi pada pengendapan, pemisahan dan identifikasi kation-kation golongan I tersebut adalah sebagai berikut :

1) Reaksi pengendapan

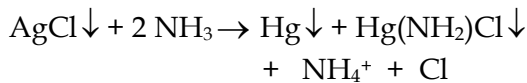


2) Pemisahan

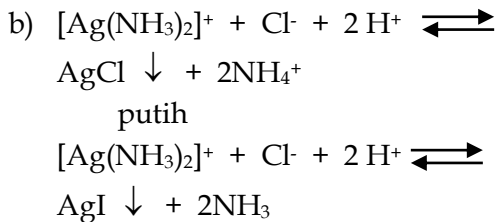
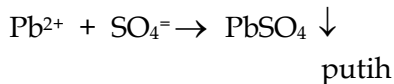
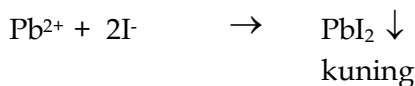
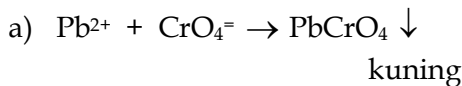
Endapan PbCl_2 larut dalam air panas tetapi membentuk kristal seperti jarum setelah dingin. Sedangkan endapan AgCl larut dalam ammonia encer membentuk ion kompleks diaminargentat



Endapan Hg_2Cl_2 oleh larutan ammonia diubah menjadi campuran merkurium (II) amidoklorida dan logam merkuri yang kedua-duanya merupakan endapan.



3) Reaksi Identifikasi



kuning

b. Golongan II

Kation golongan II (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}) membentuk endapan dengan hidrogen sulfida dalam suasana asam mineral encer. Endapan yang terbentuk adalah : HgS (hitam), PbS (hitam), CuS (hitam), CdS (kuning), Sb_2S_5 (jingga), SnS (coklat), SnS_2 (kuning).

Kation golongan dua dibagi lagi menjadi dua sub golongan berdasarkan kelarutan endapan tersebut dalam amonium polisulfida, yaitu sub golongan tembaga (golongan IIA) dan sub golongan arsenik (golongan IIB). Sulfida dari sub golongan tembaga (ion Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) tidak larut dalam amonium polifosfida, sedangkan sub golongan arsenik (As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}) larut membentuk garam-garam tio. Ion-ion golongan IIB ini bersifat *amfoter*, oksidanya membentuk garam baik dengan asam maupun dengan basa. Semua silfida dari golongan IIB larut dalam $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tidak berwarna kecuali SnS .

Tabel 4.4

**Hasil kali kelarutan beberapa endapan
sulfida dan hidroksida**

Zat	Hasil Kali Kelarutan	Zat	Hasil Kali Kelarutan
HgS	$1,6 \times 10^{-52}$		
CuS	$6,3 \times 10^{-36}$		
Bi ₂ S ₃	$1,0 \times 10^{-97}$		
PbS	$1,3 \times 10^{-28}$		
CdS	$8,0 \times 10^{-27}$		
SnS	$1,2 \times 10^{-27}$		
Sb ₂ S ₃	$1,7 \times 10^{-93}$		
As ₂ S ₃	Sangat kecil		
ZnS	$1,6 \times 10^{-23}$	Zn(OH) ₂	$7,5 \times 10^{-18}$
CoS	$5,0 \times 10^{-22}$	Co(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-18}$
NiS	$1,0 \times 10^{-22}$	Ni(OH) ₂	$6,3 \times 10^{-18}$
FeS	$6,3 \times 10^{-18}$	Fe(OH) ₂	$4,8 \times 10^{-16}$
MnS	$1,1 \times 10^{-15}$	Mn(OH) ₂	$4,5 \times 10^{-14}$
		Al(OH) ₃	$1,0 \times 10^{-32}$
		Cr(OH) ₃	$1,0 \times 10^{-30}$

Pengendapan kation golongan II dan III dibedakan atas dasar pengaturan keasaman. Diketahui bahwa larutan jenuh H₂S mempunyai konsentrasi kira-kira 0,1

M dan tetapan ionisasi asam sulfida (K_a) adalah $6,8 \times 10^{-23}$ maka :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{\text{H}_2\text{S}} = 6,8 \times 10^{-23}$$

$$6,8 \times 10^{-23} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{\text{H}_2\text{S}}$$

$$[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 0,1 \times 6,8 \cdot 10^{-23} = 6,8 \times 10^{-24}$$

Jika konsentrasi larutan HCl 2M, maka

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{6,8 \times 10^{-24}}{2^2} = 1,7 \times 10^{-24}$$

Jika konsentrasi kation golongan II dan III masing-masing 0,1 M dapat dihitung garam sulfida mana yang mengendap. Dari daftar hasil kali kelarutan yang terdapat pada tabel 4.4 dapat dilihat bahwa endapan yang mempunyai hasil kali kelarutan paling besar pada golongan II adalah CdS yaitu $8,0 \times 10^{-27}$ sedangkan yang mempunyai hasil kali kelarutan paling rendah pada golongan III adalah ZnS ($1,6 \times 10^{-23}$). Bila dihitung hasil kali antara konsentrasi ion Cd^{2+} , Zn^{2+} dan S^{2-} adalah sebagai berikut :

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0,1 \times 1,7 \cdot 10^{-24} = 1,7 \times 10^{-25}$$

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0,1 \times 1,7 \cdot 10^{-24} = 1,7 \times 10^{-25}$$

Bila dibandingkan dengan harga K_{sp} maka $1,7 \times 10^{-25} > 8,0 \times 10^{-27}$ berarti CdS mengendap

$1,7 \times 10^{-25} < 1,6 \times 10^{-23}$ berarti ZnS belum mengendap

Dengan perhitungan seperti ini untuk keasaman HCl 0,2 M dengan larutan jenuh H_2S diperoleh bahwa sulfida golongan III yang paling mudah mengendap (ZnS) belum mengendap. Apabila konsentrasi HCl lebih kecil dari 0,2 M maka ZnS akan ikut mengendap pada pengendapan golongan II.

c. Golongan III

Sebelum pengendapan golongan ini dilakukan, terlebih dahulu diperiksa adanya ion-ion pengganggu (fosfat, oksalat dan borat). Bila ion-ion tersebut ada maka harus dihilangkan dahulu.

Kation golongan III (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) membentuk endapan dengan amonium sulfida dalam suasana netral atau amoniakal. Endapan yang terbentuk adalah FeS (hitam), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (putih), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (hijau), NiS (hitam), CoS (hitam), MnS (merah jambu), dan ZnS (putih).

Pada pengendapan kation golongan III ditambahkan buffer NH_4OH dan NH_4Cl (pH basa lemah), misalnya pH 9 maka $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ dan $[\text{OH}] = 10^{-5}$. Pada konsentrasi ion hidrogen basa lemah ($\pm 10^{-9}$) maka :

$$[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24} \text{ menjadi}$$

$$[10^{-9}]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24}$$

$$[S^{2-}] = \frac{6,8 \times 10^{-24}}{(10^{-9})^2} = 6,8 \times 10^{-6}$$

Bila $[M] = 0,01 \text{ M}$, maka :

$$[M] (6,8 \times 10^{-6}) = 0,01 \times 6,8 \times 10^{-6} \\ = 6,8 \times 10^{-8}$$

Ini menunjukkan bahwa hasil kali kelarutan semua sulfida golongan III sudah dilampaui. Dari tabel 4.4 dapat dilihat bahwa

$$K_{sp} [M][S^{2-}] < K_{sp} [M][OH^-]$$

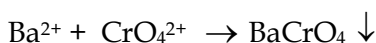
Dengan demikian untuk kation yang sama akan mengendap sebagai sulfid lebih dahulu.

d. Golongan IV

Kation golongan ini (Ca^{2+} , Sr^{2+} , dan Ba^{2+}) mengendap sebagai karbonatnya dalam suasana netral atau sedikit asam dengan adanya ammonium klorida. Endapan yang semuanya berwarna putih. berbentuk adalah $BaCO_3$, $CaCO_3$ dan $SrCO_3$ yang semuanya berwarna putih.

Garam logam alkali tanah yang digunakan untuk pemisahan satu sama lain ialah kromat, karbonat, sulfat dan oksalat.

$BaCrO_4$ hampir tidak larut dalam asam asetat encer, sedangkan $SrCrO_4$ dan $CaCrO_4$ larut, maka tidak diendapkan dalam suasana asam asetat encer.



Dengan menambahkan larutan ammonium sulfat jenuh dan memanaskannya maka sebagian besar SrSO_4 mengendap setelah didiamkan. Sedangkan ion Ca^{2+} mudah diidentifikasi dengan mengendapkannya sebagai CaC_2O_4 disusul dengan uji nyala.

Tabel 4.5
Hasilkali kelarutan garam logam alkali tanah

Zat	Hasilkali kelarutan	Zat	Hasilkali kelarutan
BaCrO_4	$1,6 \times 10^{-10}$	BaCO_3	$8,1 \times 10^{-9}$
SrCrO_4	$3,6 \times 10^{-5}$	SrCO_3	$1,6 \times 10^{-9}$
CaCrO_4	$2,3 \times 10^{-2}$	CaCO_3	$4,8 \times 10^{-9}$
BaSO_4	$9,2 \times 10^{-11}$	BaC_2O_4	$1,7 \times 10^{-7}$
SrSO_4	$2,8 \times 10^{-7}$	SrC_2O_4	$5,0 \times 10^{-8}$
CaSO_4	$2,3 \times 10^{-4}$	CaC_2O_4	$2,6 \times 10^{-9}$

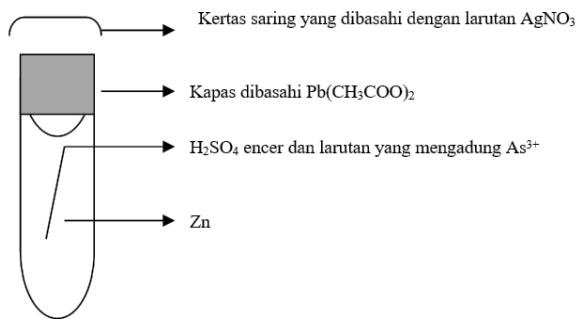
e. Golongan V (Sisa)

Kation golongan V (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , dan NH_4^+). Untuk identifikasi ion-ion ini dapat dilakukan dengan reaksi-reaksi khusus atau uji nyala, tetapi ion amonium tidak dapat diperiksa dari filtrat IV.

Adapun contoh identifikasi kation-kation tersebut adalah sebagai berikut :

- a) Pb^{2+} : Dengan asam klorida encer membentuk endapan putih PbCl_2 dalam larutan yang dingin dan tidak terlalu encer. Endapan larut dalam air panas dan membentuk kristal seperti jarum setelah larutan dingin kembali.
- b) Hg_2^{2+} : Dengan asam klorida encer membentuk endapan putih Hg_2Cl_2 endapan tidak larut dalam air panas, larut dalam air raja.
- c) Ag^+ : Dengan asam klorida encer membentuk endapan putih AgCl endapan tidak larut dalam air panas, larut dalam ammonia encer karena membentuk kompleks $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Asam nitrat encer menetralkan kelebihan amonia maka endapan terbentuk kembali.
- d) Hg^{2+} : Dengan penambahan larutan KI secara perlahan-lahan akan membentuk endapan merah HgI_2 , yang akan larut dalam KI berlebih karena membentuk kompleks $[\text{HgI}_4]^{2-}$.
- e) Bi^{3+} : Dengan NaOH membentuk endapan putih $\text{Bi}(\text{OH})_3$, yang larut dalam asam.
- f) Cu^{2+} : Dengan NaOH dalam larutan dingin membentuk endapan biru $\text{Cu}(\text{OH})_2$, yang tidak larut dalam NaOH berlebih. Bila endapan tersebut dipanaskan akan terbentuk endapan hitam CuO .

- g) Cd^{2+} : Dengan H_2S membentuk endapan kuning CdS , yang larut dalam asam pekat dan tidak larut dalam KCN.
- h) As^{3+} : Dengan tes Gutzeit akan terbentuk warna hitam pada kertas saring setelah dibiarkan beberapa lama



- i) Sb^{3+} : Dengan larutan NaOH atau NH_3 membentuk endapan putih yang larut dalam larutan basa alkali yang pekat (5 M) membentuk antimonit.
- j) Sn^{2+} : Dengan larutan NaOH membentuk endapan putih $\text{Sn}(\text{OH})_2$ yang larut dalam NaOH berlebih. Dengan amonia mengendap sebagai hidrsoksida pula, tetapi tidak larut dalam pereaksi berlebih.
- k) Fe^{2+} : Dengan larutan $\text{K}_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Pada keadaan biasa akan terbentuk endapan biru muda.
- l) Fe^{3+} : Dengan larutan NaOH membentuk endapan coklat

kemerahan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yang tidak larut dalam pereaksi berlebih.

- m) Al^{3+} : Dengan larutan NaOH terbentuk endapan gelatin putih yang larut dalam pereaksi berlebih.
- n) Cr^{3+} : Dengan larutan NaOH terbentuk endapan hijau $\text{Cr}(\text{OH})_3$ yang akan larut kembali dengan penambahan asam.
- o) Co^{2+} : Dengan menambahkan beberapa butir kristal NH_4SCN kedalam larutan Co^{2+} dalam suasana netral atau sedikit asam akan terbentuk warna biru dari ion $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- p) Ni^{2+} : Dengan larutan NaOH terbentuk endapan hijau $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yang larut dalam amonia tetapi tidak larut dalam NaOH berlebih.
- q) Mn^{2+} : Dengan larutan NaOH akan terbentuk endapan $\text{Mn}(\text{OH})_2$ yang mula-mula berwarna putih, berubah menjadi coklat bila teroksidasi.
- r) Zn^{2+} : Dengan larutan NaOH akan terbentuk endapan gelatin putih $\text{Zn}(\text{OH})_2$ yang larut dalam asam dan dalam pereaksi berlebih
- s) Ba^{2+} : Dengan larutan ammonium oksalat membentuk endapan putih BaC_2O_4 yang sedikit larut dalam air, mudah larut dalam asam asetat encer dan asam mineral.

- t) Sr^{2+} : Dengan larutan ammonium oksalat, membentuk endapan putih SrC_2O_4 yang sedikit larut dalam air, tidak larut dalam asam asetat, larut dalam asam mineral.
- u) Ca^{2+} : Dengan larutan ammonium oksalat terbentuk endapan putih CaC_2O_4 yang tidak larut dalam air maupun asam asetat, tetapi larut dalam asam mineral.
- v) Mg^{2+} : Dengan larutan NaOH terbentuk endapan putih $\text{Mg}(\text{OH})_2$ yang tidak larut dalam pereaksi berlebih tetapi mudah larut dalam garam amonium.
- w) K^+ : Dengan larutan $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ terbentuk endapan kuning $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ yang tidak larut dalam asam asetat encer.
Syarat : tidak boleh ada ion NH^+ dalam larutan, karena akan memberikan reaksi yang sama dengan K^+
- x) Na^+ : Dengan pereaksi seng uranil asetat terbentuk kristal kuning $\text{Na-seng uranil asetat}$, $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

3. Pemeriksaan Anion

Cara pengenalan anion tidak begitu sistematis seperti pada pengenalan kation. Salah satu cara penggolongan anion adalah pemisahan anion

berdasarkan kelarutan garam-garam perak, garam-garam kalsium, barium dan seng. Selain itu ada cara penggolongan anion menurut *Bunsen*, *Gilreath* dan *Vogel*.

Bunsen menggolong-golongkan anion dari sifat kelarutan garam perak dan garam bariumnya, warna, kelarutan garam alkali, dan kemudahan menguapnya. *Gilreath* menggolongkan anion berdasarkan pada kelarutan garam-garam Ca, Ba, Cd dan garam peraknya. Sedangkan *Vogel* menggolongkan anion didasarkan pada proses yang digunakan yaitu pemeriksaan anion berdasarkan reaksinya dalam larutan. Pemeriksaan anion yang menguap bila diolah dengan HCl encer atau H₂SO₄ encer, dan anion yang membentuk gas bila diolah dengan H₂SO₄ pekat. Demikian pula pemeriksaan anion berdasarkan reaksinya dalam larutan dibagi dua yaitu anion yang diperiksa dengan reaksi pengendapan dan anion yang diperiksa dengan reaksi redoksnya.

Pemeriksaan anion meliputi lanjutan analisis pendahuluan, analisis anion dari zat asal dan analisis anion dengan menggunakan larutan ekstra soda. Dari hasil analisis pendahuluan (data kelarutan) dan pengetahuan tentang kation yang ada, dapat memberikan petunjuk tentang anion yang mungkin ada atau tak ada dalam larutan cuplikan.

Contoh : Zat asal larut dalam air panas, kation yang ditemukan Pb²⁺, anion yang mungkin ada adalah klorida karena PbCl₂ larut dalam air

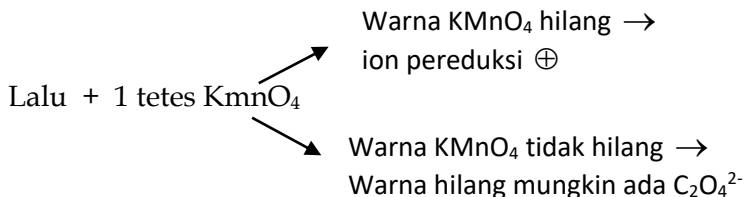
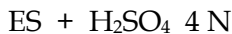
panas. Tidak mungkin nitrat, karena timbal nitrat mudah larut dalam air dingin.

Bila dalam pemeriksaan kation ditemukan kation-kation logam berat (kation golongan I, II, III, IV dan Mg^{2+} pada penggolongan skema H_2S) maka pemeriksaan anion menggunakan larutan ekstrak soda.

Larutan ekstrak soda dibuat dengan memasak cuplikan dalam larutan jenuh natrium karbonat selama ± 10 menit, lalu disaring. Filtrat yang diperoleh disebut ekstrak soda (ES). Karena ES suasananya basa, maka larutan ES ini tidak digunakan tanpa pengaturan suasana yang tepat. Biasanya sebelum digunakan ditambahkan dulu asam.

Contoh :

- a. Analisis terhadap ion-ion pereduksi



- b. Analisis terhadap ion-ion pengoksida

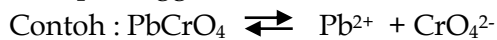
$\text{ES} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 4 N}$. Kemudian dituangkan dengan hati-hati ke dalam larutan difenilamin dalam H_2SO_4 pekat. Bila terjadi warna biru tua menunjukkan ion pengoksida ada. Bila bukan biru tua $\rightarrow$ ion pengoksida tidak ada.

Fungsi Larutan ekstrak soda adalah sebagai berikut :

c. Mengendapkan kation logam berat

Pada pemanasan dengan penambahan Na_2CO_3 ion-ion logam diendapkan dalam bentuk oksida, hidroksida, karbonat dan karbonat basa.

d. Mempertinggi kelarutan anion



$$K_{sp} \text{ PbCrO}_4 = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \times 10^{-14}$$

Dengan penambahan Na_2CO_3 berlebih akan terbentuk PbCO_3



$$K_{sp} \text{ PbCO}_3 = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1,8 \times 10^{-14}$$

$$\frac{K_{sp} \text{ PbCrO}_4}{K_{sp} \text{ PbCO}_3} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1,8 \times 10^{-14}}{3,3 \times 10^{-14}}$$

$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1,8}{3,3}$$

Bila Na_2CO_3 yang ditambahkan makin banyak maka CrO_4^{2-} yang dapat larut makin banyak.

Dari pemeriksaan pendahuluan telah dapat diketahui adanya beberapa anion seperti CO_3^{2-} dan CH_3COO^- . Dibawah ini akan dibahas beberapa reaksi identifikasi anion yang lain.

SO_3^{2-} : Dengan larutan KMnO_4 yang diasamkan dengan asam sulfat encer akan terjadi penghilangan warna ungu KMnO_4 karena MnO_4^- tereduksi menjadi ion Mn^{2+} .

- a) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: Dengan larutan iod akan terjadi penghilangan warna iod karena terbentuk larutan tetratinat yang tak berwarna.
- b) SO_4^{2-} : Dengan larutan barium klorida membentuk endapan putih BaSO_4 yang tidak larut dalam HCl encer panas, asam nitrat encer, larut dalam HCl pekat panas.
- c) NO_2^- : Dengan larutan KI kemudian diasamkan dengan asetat atau sulfat encer akan dibebaskan iodium yang dapat diidentifikasi dari timbulnya warna biru dalam pasta kanji.
- d) CN^- : Dengan larutan AgNO_3 terbentuk endapan putih AgCN yang mudah larut dalam larutan sianida berlebih karena membentuk ion kompleks $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
- e) SCN^- : Dengan larutan FeCl_3 membentuk warna merah darah.
- f) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: Dengan larutan FeCl_3 akan terbentuk endapan merah biru prusia dalam larutan netral atau asam. Endapan diuraikan oleh larutan hidroksida alkali membentuk endapan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (coklat)
- g) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: Dengan larutan AgNO_3 membentuk endapan merah jingga, $\text{Ag}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ yang larut dalam amonia tetapi tidak larut dalam asam nitrat.
- h) Cl^- : Dengan larutan AgNO_3 membentuk endapan putih AgCl yang tidak larut dalam air dan asam nitrat encer, tetapi larut dalam amonia encer.

- i) Br^- : Dengan larutan AgNO_3 membentuk endapan kuning AgBr , yang sukar larut dalam ammonia encer, larut dalam ammonia pekat, KCN dan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tidak larut dalam asam nitrat encer.
- j) I^- : Dengan larutan Pb -asetat terbentuk endapan kuning PbI_2 yang larut dalam air panas yang banyak membentuk larutan tak berwarna, ketika didinginkan terbentuk keping-keping kuning keemasan.
- k) NO_3^- : Dengan tes cicin coklat.
Tambahkan 3 ml larutan FeSO_4 yang segar ke dalam 2 ml larutan NO_3^- . Tuangkan 3 – 5 ml asam sulfat pekat melalui dinding tabung. Terbentuknya cicin coklat menunjukkan adanya NO_3^- .

C. Latihan

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan cara kering dan cara basah pada analisa kualitatif !.
2. Jelaskan pembagian kation berdasarkan skema H_2S
3. Sebutkan urutan pelarut yang digunakan untuk melarutkan cuplikan pada analisis kation secara sistematis !.
4. Berapakah konsentrasi HCl yang sebaiknya digunakan untuk mengendapkan kation-kation golongan I dan bagaimana kalau digunakan HCl pekat?.
5. Apa yang dimaksud dengan air raja (aqua regia) ?
6. Mengapa Cr^{3+} dan Al^{3+} mengendap sebagai hidroksida bukan sebagai sulfida

D. Tugas

1. Pada pemeriksaan kation suatu zat contoh diketahui dapat larut dalam air menghasilkan endapan putih ketika ditetesi HCl 2 N. Endapan tersebut tidak larut dalam air panas tetapi larut dalam NH_4OH . Kation apa yang terdapat di dalamnya?
2. Bagaimana dapat dipisahkan antara kation golongan II kelompok Cu dengan kelompok As ?
3. Carilah informasi mengenai cara pemisahan dan identifikasi kation golongan II kemudian buat bagan alirnya.
4. Carilah informasi mengenai cara mengetahui adanya ion-ion pengganggu dan bagaimana cara menghilangkannya bila ion-ion tersebut ada.
5. Cari informasi mengenai cara pemisahan dan identifikasi kation golongan III kemudian buat bagan alirnya
6. Cari informasi mengenai cara pemisahan dan identifikasi kation golongan IV kemudian buat bagan alirnya.

E. Rangkuman

Kation adalah ion bermuatan positif, sedangkan anion adalah ion bermuatan negatif. Oleh karena itu, sebuah molekul kation memiliki sebuah proton hidrogen tanpa elektron, sedangkan anion memiliki elektron ekstra. Unsur logam dalam larutannya akan membentuk ion positif yang disebut kation sedangkan unsur nonlogam dalam larutan akan membentuk ion negatif yang disebut anion. Analisa kualitatif dilakukan dengan beberapa pendekatan yaitu sifat yang langsung dapat diamati

seperti warna dan bentuk kristal, Sifat fisik seperti titik didih, titik leleh dan indeks bias, Reaksi dengan zat lain seperti endapan, gas, kompleks yang berwarna .

Analisis kation dan anion seringkali dibantu dengan diagram alir, yang menggambarkan langkah-langkah sistematis untuk mengidentifikasi jenis anion dan kation. Dalam diagram alir analisis kuantitatif anion dan kation dimulai dari ion yang ditanyakan, pereaksi yang perlu ditambahkan, kondisi eksperimen dan rumus kimia produk yang dihasilkan. Analisis kualitatif umumnya terbagi menjadi tiga bagian yaitu uji pendahuluan, pemeriksaan kation dan pemeriksaan anion. Zat yang dianalisis dapat berupa zat padat non logam, larutan, dan logam atau aliansi. Serta dapat dilakukan terhadap zat murni tunggal maupun campuran.

Bab 5

Analisis Gravimetri

Bab ini akan membahas tentang konsep dasar dalam analisis gravimetri dalam penerapannya untuk analisis kimia. Dalam bab ini juga akan dibahas tentang perhitungan dalam analisis gravimetri, penggunaan analisis gravimetri serta proses pengendapan dalam analisis gravimetri.

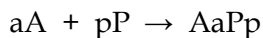
A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa memahami dan menguasai teori analisis gravimetri.

B. Materi

1. Prinsip Dasar

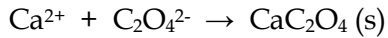
Metode gravimetri untuk analisa kuantitatif didasarkan pada stokiometri reaksi pengendapan, yang secara umum dinyatakan dengan persamaan :



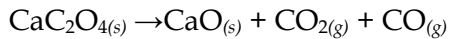
“a” adalah koefisien reaksi setara dari reaktan analit (A), “p” adalah koefisien reaksi setara dari reaktan pengendap (P) dan AaPp adalah rumus molekul dari zat kimia hasil reaksi yang tergolong sulit larut (mengendap) yang dapat ditentukan beratnya dengan tepat setelah proses pencucian dan pengeringan. Penambahan reaktan pengendap P umumnya dilakukan secara berlebih agar dicapai proses pengendapan yang sempurna.

Misalnya, pengendapan ion Ca^{2+} dengan menggunakan reaktan pengendap ion oksalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi berikut:

a) Reaksi yang menyertai pengendapan :



b) Reaksi yang menyertai pengeringan:



Agar penetapan kuantitas analit dalam metode gravimetri mencapai hasil yang mendekati nilai sebenarnya, harus dipenuhi dua kriteria berikut : (1) proses pemisahan atau pengendapan analit dari komponen lainnya berlangsung sempurna; (2) endapan analit yang dihasilkan diketahui dengan tepat komposisinya dan memiliki tingkat kemurnian yang tinggi, tidak bercampur dengan zat pengotor.

Cara gravimetri pada dasarnya dapat dilakukan dengan cara-cara berikut;

- a) Gravimetri cara penguapan, misalnya untuk menentukan kadar air, (air kristal atau air yang ada dalam suatu spesies).
- b) Gravimetri elektrolisa, zat yang dianalisa di tempatkan di dalam sel elektrolisa. Setelah dilakukan elektrolisa, maka logam yang mengendap pada katoda selanjutnya dapat ditimbang.
- c) Gravimetri metode pengendapan menggunakan pereaksi yang akan menghasilkan endapan dengan zat yang dianalisa sehingga mudah untuk di pisahkan

dengan cara penyaringan. Misalnya Ag^+ diendapkan sebagai AgCl . Ion besi (Fe^{3+}) diendapkan sebagai $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yang setelah dipisahkan, dipijarkan dan ditimbang sebagai Fe_2O_3 .

Syarat-syarat umum dalam gravimetri metode pengendapan adalah sebagai berikut;

- a) Kelarutan zat yang dibuat endapannya itu harus kecil sehingga zat yang harus dipisahkan mengendap secara kuantitatif.
- b) Endapan harus dipisahkan dengan cara penyaringan.
- c) Komponen yang diinginkan harus dapat dirubah menjadi senyawa murni dengan susunan kimia yang tepat.

Langkah-langkah analisis gravimetri adalah sebagai berikut;

- a) Cuplikan ditimbang dan dilarutkan sehingga partikel yang akan diendapkan dijadikan ion-ionnya.
- b) Ditambahkan pereaksi agar terjadi endapan. Perhatikan reaksi yang terjadi, keadaan optimum untuk pengendapan, kemurnian endapan, proses terjadinya kopresipitasi, terjadinya endapan yang mudah disaring, endapan yang mudah dicuci.
- c) Proses pemisahan endapan/penyaringan endapan, macam-macam penyaring, memilih kertas saring yang sesuai, cara-cara mempersiapkan kertas saring pada corong,

cara memelihara cairan dalam corong waktu menyaring.

- d) Mencuci endapan, cairan pencuci, cara mengerjakan pencucian, cara memeriksa kebersihan dan mengeringkan endapan.
- e) Mengabukan kertas saring dan memijarkan endapan. Perhatikan cara melipat kertas saring yang ada endapannya, cara mengabulkan kertas saring di dalam cawan porselin yang bobotnya konstan, cara memijarkan endapan sampai beratnya konstan.
- f) Menghitung hasil analisa. Faktor kimia (*factor gravimetric*) < dapat digunakan.

2. Perhitungan Dalam Analisis Gravimetri

Dalam analisis gravimetri endapan yang dihasilkan ditimbang dan dibandingkan dengan berat sampel. Prosentase berat analit A terhadap sampel dinyatakan dengan persamaan :

$$\%A = \frac{\text{Berat A}}{\text{Berat Sampel}} \times 100\%$$

Untuk menetapkan berat analit dari berat endapan sering dihitung melalui *faktor gravimetri*. Faktor gravimetri didefinisikan sebagai jumlah berat analit dalam 1 gram berat endapan. Hasil kali dari endapan P dengan faktor sama dengan berat analit.

Berat analit A = berat endapan P x faktor gravimetri,

Sehingga :

$$\%A = \frac{\text{Berat endapan P} \times \text{Faktor gravimetri}}{\text{Berat Sampel}} \times 100\%$$

Faktor gravimetri dapat dihitung bila rumus kimia analit dari endapan diketahui dengan tepat.

Contoh Soal :

0,6025 gram sampel garam klorida dilarutkan dalam air, kemudian ditambahkan larutan perak nitrat berlebih untuk mengendapkan seluruh kloridanya sebagai endapan perak klorida. Setelah disaring dan dicuci, perak klorida yang dihasilkan adalah 0,7134 gram. Tentukan prosentase klorida (Cl^-) dalam sampel.

Penyelesaian :

Reaksi pengendapan : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl (s)}$

Faktor gravimetri = $\text{Ar (Cl}^-) : \text{Mr (AgCl)}$
= $35,45 : 143,32$
= 0,27

$$\% \text{Cl} = \frac{0,7134 \text{ gr} \times 0,27}{0,6025 \text{ gr}} \times 100\%$$
$$= 31,97 \%$$

faktor gravimetri ditentukan oleh dua faktor, yaitu berat molekul (atau berat atom) dari analit dan berat molekul dari endapan, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.1 berikut.

Memahami perhitungan stoikiometri reaksi antara analit, pengendapan dan hasil endapannya merupakan bagian penting dalam mengaplikasikan metode gravimetri

Tabel 5.1. Beberapa Rumusan Faktor Gravimetri

Analit yang ditetapkan	Bentuk endapan	Nilai faktor gravimetri
Cl	AgCl	Ar-Cl : Mr-AgCl
S	BaSO ₄	Ar-S : Mr-BaSO ₄
SO ₃	BaSO ₄	Mr-SO ₃ : Mr-BaSO ₄
Fe	Fe ₂ O ₃	Ar-Fe : Mr- Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Mr-Fe ₃ O ₄ : Mr- Fe ₂ O ₃
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	Mr-MgO : Mr- Mg ₂ P ₂ O ₇
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	Mr- P ₂ O ₇ : Mr- Mg ₂ P ₂ O ₇
Cr ₂ O ₃	PbCrO ₄	Mr-Cr ₂ O ₃ : Mr- PbCrO ₄
K	K ₂ PtCl ₆	Ar-K : Mr-K ₂ PtCl ₆

Contoh Soal : Aplikasi stoikiometri dalam metode gravimetri

Phosphor dalam batuan fosfat ditimbang beratnya sebesar 0,5428 gr, dilarutkan dan **diendapkan** sebagai MgNH₄PO₄.6H₂O, kemudian dipanaskan untuk menghasilkan Mg₂P₂O₇. Jika berat Mg₂P₂O₇ keringnya adalah 0,2234 g, hitung :
 (a) Prosentase P₂O₅ dalam sampel dan (b) prosentase P

Penyelesaian :

$$\% P_2O_5 = \frac{\text{Berat endapan P} \times \text{Faktor gravimetri}}{\text{Berat sampel}} \times 100\%$$

$$\% P_2O_5 = \frac{0,2234 \text{ gr} \times (141,95 : 222,55)}{0,5428 \text{ gr}} \times 100\%$$

$$\% P_2O_5 = 26,25 \%$$

3. Penggunaan Analisis Gravimetri

Analisis gravimetri telah banyak diaplikasikan untuk analisis kation dari unsur-unsur yang terdapat dalam sistem periodik unsur seperti yang dicantumkan pada Tabel 5.2 berikut :

Tabel 5.2. Penetapan Berbagai Unsur Melalui Metode Gravimetri

Golongan	Unsur	Endapan terbentuk	Bentuk yang ditimbang
I A	Kalium	KClO_4	KClO_4
IIA	Kalsium	CaC_2O_4	CaO
IIIA	Aluminium	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3
IVA	Silikon	$\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	SiO_2
VA	Fosfor	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
VII	Mangan	MnO_2	Mn_2O_3
VIII	Besi	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3
	Kobalt	CoS	CoSO_4
	Nikel	Nikel dimetilglioksim	Nikel dimetilglioksim

Metode gravimetri dapat juga digunakan untuk analisis kuantitatif bahan organik tertentu seperti kolesterol pada cereal dan laktosa pada produk susu. Kolesterol sebagai steroid alkohol dapat diendapkan secara kuantitatif dengan saponin organik yang disebut digitonin ($M_r = 1214$) membentuk kompleks 1:1 yang tidak larut.

Metode gravimetri bukanlah metode analisis kuantitatif yang spesifik, sehingga dapat digantikan dengan metode analisis instrumentasi moderen spektroskopi dan kromatografi. Walaupun demikian, sering metode gravimetri menjadi pilihan karena peralatan dan prosedur pelaksanaannya yang sederhana. Analisis gravimetri masih banyak diterapkan untuk analisis konstituen makro yang menghasilkan endapan AgCl , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4. Proses Pengendapan Dalam Analisis Gravimetri

Partikel hasil proses pengendapan ditentukan oleh proses nukleasi dan pembentukan nukleus. Dalam analisa gravimetri harus selalu diupayakan agar didapat endapan yang murni dan partikel-partikelnya cukup besar sehingga mudah disaring dan dicuci. Pembentukan partikel endapan terjadi dalam larutan yang lewat jenuh. Langkah pertama terjadi partikel-partikel nukleus. Kation dan anion dalam larutan bertambah dengan nukleus-nukleus itu dan melekat pada permukaannya dengan ikatan kimia. Itulah yang menyebabkan tumbuhnya suatu kisi kristal berdimensi tiga.



Gambar 5.1 Pembentukan partikel endapan

Jadi dalam prakteknya harus diusahakan menambahkan sedikit pereaksi agar terjadi nukleasi atau inti-inti hablur yang jumlahnya tidak terlalu

besar dan inti-inti hablur itu yang selanjutnya menjadi partikel-partikel endapan yang mudah disaring.

1) Kemurnian endapan

Endapan yang telah terjadi akan mengandung zat-zat pengotor dan itu bergantung pada sifat endapan dan pada kondisi-kondisi di mana endapan itu terjadi. Yang menyebabkan terjadinya kontaminasi dapat karena proses *kopresipitasi* atau *postpresipitasi*. Kopresipitasi dapat terjadi karena *adsorpsi* pada permukaan kristal yang berada dalam larutan, dan jika luas permukaannya besar maka jumlah zat yang teradsorpsi bertambah banyak. Kopresipitasi juga dapat terjadi secara oklusi yaitu zat-zat asing masuk kedalam kristal pada proses pertumbuhan kristal. Bila proses pertumbuhan kristal lambat, maka zat pengotor akan larut lagi dan kristal yang terjadi lebih besar dan murni.

Kopresipitasi tidak dapat dihilangkan dengan pencucian dan untuk mengatasinya dengan endapan itu dilarutkan kembali dan kemudian diendapkan kembali dan karena ion yang berkontaminasi sekarang konsentrasinya lebih rendah, sehingga endapan lebih murni. Postpresipitasi yaitu terjadinya endapan kedua pada permukaan endapan pertama. Hal ini terjadi dengan campuran garam yang sukar larut.

Untuk mendapatkan endapan yang besar dan murni, biasanya endapan didegrasi (*didegest*) atau dimatangkan yaitu dengan endapan dibiarkan kontak dengan larutan induknya selama beberapa jam pada temperatur 60 – 70 °C. Bagaimana mekanisme proses terjadinya degradasi itu?

2) Menyaring dan mencuci endapan.

Endapan yang disaring terkotori oleh zat-zat yang mudah larut dan harus dihilangkan dengan cara pencucian endapan. Yang menjadi dasar pada pencucian adalah:

- Dapat melarutkan zat pengotor dengan baik tetapi tidak melarutkan endapan.
- Dapat mencegah terjadinya peptisasi pada waktu pencucian.
- Dapat menyebabkan pertukaran ion-ion yang teradsorpsi diganti oleh ion lain yang pada pemanasan dapat menguap.
- Endapan yang terjadi dapat disaring dengan kertas saring bebas abu, cawan penyaring dengan asbes atau penyaring gelas.

3) Penyaring dan Pemanasan Endapan.

Endapan yang terjadi disaring, dicuci, dikeringkan, diabukan dan dipijarkan sampai beratnya konstan. Pengeringan endapan untuk menghilangkan air dan zat yang mudah menguap. Pemijaran untuk merubah endapan itu ke dalam suatu senyawa kimia yang rumusnya diketahui dengan pasti.

C. Latihan

1. Jelaskan langkah-langkah dalam analisa gravimetri !.
2. Apa yang harus dilakukan agar didapat endapan yang mudah disaring dan dicuci?
3. Hitung berapa gram Fe yang terdapat di dalam 0,7500 gr endapan Fe_2O_3 .
4. Fosfor dalam sebuah contoh batu fosfat seberat 0,5428 gr diendapkan sebagai $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan dibakar menjadi $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Jika endapan yang dibakar beratnya 0,2234 gr, hitung (a) persentase P_2O_5 dalam contoh; (b) berat endapan $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

D. Tugas

1. Hitunglah berapa mL amonia, kerapatan 0,99 g/mL ; 2,3 % berat NH_3 yang akan diperlukan untuk mengendapkan besi sebagai $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dalam sampel seberat 0,70 g yang mengandung 2,5 % Fe_2O_3 .
2. 0,5000 g sampel magnetik (Fe_3O_4) diubah menjadi Fe_2O_3 yang beratnya 0,4110 g. Berapa persen Fe_3O_4 dalam magnetik ?
3. Hitunglah banyaknya mL suatu larutan yang mengandung 20 gram BaCl_2 / L, yang akan diperlukan untuk mengendapkan belerangnya sebagai BaSO_4 dalam suatu contoh seberat 0,50 gram yang mengandung 12 %.

4. Besi ditentukan dalam suatu contoh dengan mengendapkan oksida hidrous dan membakarnya menjadi Fe_2O_3 . berapa berat contoh (mg) harus diambil untuk analisa, agar setiap mg Fe_2O_3 merupakan 0,100 % Fe di dalam contoh ?
5. Suatu sampel yang beratnya 0,6280 g dan terdiri dari NaCl, NaBr, ditambah pengotor-pengotor memberikan endapan AgCl dan AgBr yang beratnya 0,5064 g suatu sampel seberat 0,6280 g lainnya dititrasi dengan AgNO_3 0,1050 M, dan memerlukan 28,34 mL, hitunglah persentase NaCl dan NaBr dalam dsampel !

E. Rangkuman

Metode gravimetri untuk analisa kuantitatif didasarkan pada stokiometri reaksi pengendapan. Gravimetri adalah metode analisa kimia kuantitatif untuk penentuan jumlah zat berdasarkan pada penimbangan. Dalam hal ini penimbangan hasil reaksi setelah bahan yang dianalisa direaksikan. Penambahan reaktan pengendap umumnya dilakukan secara berlebih agar dicapai proses pengendapan yang sempurna.

Agar penetapan kuantitas analit dalam metode gravimetri mencapai hasil yang mendekati nilai sebenarnya, harus dipenuhi kriteria berikut : (1) proses pemisahan atau pengendapan analit dari komponen lainnya berlangsung sempurna; (2) endapan analit yang dihasilkan diketahui dengan tepat komposisinya dan memiliki tingkat kemurnian yang tinggi, tidak bercampur dengan zat pengotor. Dalam analisis gravimetri endapan yang dihasilkan ditimbang dan dibandingkan dengan berat sampel.

Bab 6

Analisis Volumetri

Bab ini akan membahas tentang konsep dasar dalam analisis volumetri dalam penerapannya untuk analisis kimia. Dalam bab ini juga akan dibahas secara terperinci tentang reaksi-reaksi kimia yang digunakan untuk titrasi, dan persyaratan reaksi kimia yang digunakan untuk titrasi. Selain itu pembahasan dalam bab ini juga mencakup penjabaran tentang berat ekuivalen dan larutan baku (larutan standar).

A. Tujuan Pembelajaran

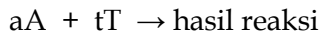
Mahasiswa memahami teori dasar analisis volumetri

B. Materi

1. Prinsip Dasar

Volumetri adalah analisa yang didasarkan pada pengukuran volume dalam pelaksanaan analisisnya. Analisa volumetri biasa disebut juga sebagai analisis titrimetri atau titrasi yaitu yang diukur adalah volume larutan yang diketahui konsentrasinya dengan pasti yang disebut sebagai titran dan diperlukan untuk bereaksi sempurna dengan sejumlah tepat volume titrat (analit) atau sejumlah berat zat yang akan ditentukan. Titran adalah larutan standar yang telah diketahui dengan tepat konsentrasinya.

Analisis titrimetri di dasarkan pada reaksi kimia antara komponen analit dengan titran, dinyatakan dengan persamaan umum :



- a = jumlah mol analit (A)
- t = jumlah mol titran (T)
- A = Analit yang dititrasi, zat (larutan) pada wadah yang dititrasi
- T = titran (zat penitrasi), cairan yang dialirkan dari buret yang telah diketahui dengan tepat konsentrasinya.

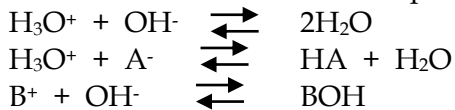
Pada analisis ini mula-mula titran ditambahkan kedalam larutan analit menggunakan peralatan khusus yang disebut buret sampai mencapai volume tertentu atau dengan kata lain sejumlah titran telah ekuivalen dengan jumlah analit, maka dikatakan bahwa *titik ekuivalen* telah tercapai. Untuk mengetahui penambahan titran dihentikan dapat digunakan zat kimia yang disebut indikator yang tanggap terhadap adanya titran berlebih yang ditunjukkan dengan adanya perubahan warna.

Perubahan warna ini dapat atau tidak dapat terjadi tepat pada titik ekuivalen. Titik titrasi pada saat indikator berubah warna disebut *titik akhir*. Titik akhir titrasi adalah keadaan waktu menghentikan titrasi, yaitu pada saat indikator warnanya berubah. Yang ideal seharusnya titik ekuivalensi dan titik akhir harus sama. Tentunya merupakan suatu harapan, bahwa titik akhir ada sedekat mungkin dengan titik ekuivalen. Memilih indikator untuk membuat kedua titik tersebut berimpitan merupakan salah satu aspek penting dalam analisis titrimetri.

2. Reaksi-Reaksi Kimia Yang Digunakan Untuk Titrasi

Reaksi-reaksi kimia yang dapat digunakan sebagai dasar untuk penentuan titrimetri dapat dikelompokkan ke dalam 4 (empat) kelompok :

- 1) Titrasi asam basa yang juga disebut titrasi asidimetri-alkalimetri atau reaksi penetralan.



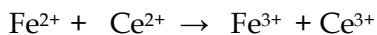
Asam dengan garam dari basa lemah asam kuat dapat dititrasi dengan larutan baku basa. Proses ini disebut alkalimetri. Sebutkan contoh-contohnya !.

Basa dan garam dari asam lemah basa kuat dapat dititrasi dengan larutan baku asam. Prosesnya dinamakan asidimetri. Sebutkan contoh-contohnya !.

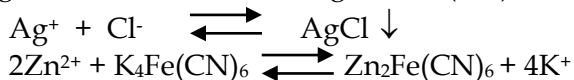
- 2) Titrasi yang berdasarkan kepada reaksi redoks, misalnya permanganometri, bikromatometri, bromatometri, iodometri, iodimetri.

Contoh :

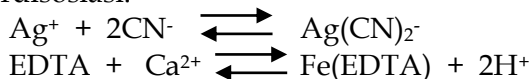
Besi dalam keadaan oksidasi +2 dapat dititrasi dengan suatu larutan standar serum (IV) sulfat



- 3) Titrasi pengendapan misalnya titrasi argentometri, atau Zn^{2+} dengan $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$



- 4) Titrasi pembentukan kompleks yang mudah larut atau pembentukan molekul yang tidak berdisosiasi.



3. Persyaratan reaksi Kimia Yang Digunakan Untuk Titrasi

Ada persyaratan-persyaratan untuk reaksi kimia yang digunakan dalam titrasi yaitu :

- 1) Reaksi harus berlangsung kuantitatif dan tidak ada reaksi-reaksi samping, yaitu zat-zat lain dalam larutan tidak boleh bereaksi atau mengganggu reaksi utama.
- 2) Reaksi harus berlangsung dengan cepat dan benar-benar lengkap pada titik ekuivalen. Sehingga titran dapat berlangsung lengkap dalam beberapa menit.
- 3) Pada saat terjadinya kesetaraan antara zat yang dititrasi dan penitrasi harus ada perubahan yang nyata sehingga dapat ditunjukkan dengan adanya perubahan dari indikator yang digunakan.
- 4) Harus ada zat atau alat yang dapat digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi yaitu indikator.

4. Berat Ekuivalen

Berat ekuivalen suatu zat disebut ekuivalen sama seperti berat molekuler disebut mol. Berat titik ekuivalen dan berat molekuler yang dihubungkan dalam persamaan

$$BE = \frac{MW}{n}$$

ket :

BE = Berat ekuivalen

MW = Massa molekul relatif

n = mol ion hidrogen, elektron atau kation univalen.

Dalam menetapkan kuantitas komponen analit lebih banyak satuan ekuivalen (ek) dibandingkan satuan mol, terutama untuk asidi-alkalimetri dan oksidimetri. *1 (satu) ekuivalen asam atau basa* menyatakan berat asam atau basa tersebut dalam gram yang dibutuhkan untuk melepaskan 1 (satu) mol H^+ atau 1 mol OH^- . *1 (satu) ekuivalen oksidator atau reduktor* menyatakan berat oksidator atau reduktor tersebut dalam gram yang dibutuhkan untuk menangkap atau melepaskan 1 (satu) mol elektron dalam peristiwa oksidasi-reduksi.

Sebagai ilustrasi hubungan antara reaksi, mol dan ekuivalen dapat dilihat pada contoh-contoh berikut :

Reaksi	Hubungan antara mol dan ek
$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	1 mol = 1 ek
$H_3PO_4 \rightarrow 2H^+ + H_2PO_4^{2-}$	1 mol = 2 ek
$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$	1 mol = 1 ek
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2 OH^-$	1 mol = 2 ek
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	1 mol = 1 ek
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1 mol = 5 ek
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1 mol = 3 ek
$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e$	1 mol = 2 ek

Contoh soal 7.1 : Penetapan berat ekuivalen asam dan oksidator-reduktor.

- a) Hitung berat ekuivalen SO_3 sebagai asam dalam sistem larutan air.

Penyelesaian :

Reaksi pelarutannya :



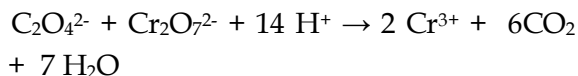
Ionisasi H_2SO_4 sebagai asam kuat :



Hubungan antara mol dan ekuivalen ; 1 mol
= 2 ek atau 1 ek = $\frac{1}{2}$ mol

Jadi berat 1 ek = $\frac{1}{2}$ mol $\times$ 80 gr mol⁻¹ = 40 gram

- b) Hitung ekuivalen $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dalam reaksi redoks



Penyelesaian :

Reaksi oksidasi : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}$

1 ek = $\frac{1}{2}$ mol = $\frac{1}{2}$ mol $\times$ 134 gr/mol = 67 gr

Reaksi reduksi : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

1 ek = $\frac{1}{6}$ mol = $\frac{1}{6}$ mol $\times$ 294 gr/mol = 49 gr

Dalam kaitan dengan konsentrasi larutan, penggunaan mol banyak dikaitkan dengan molaritas (M), sedangkan ekuivalen dikaitkan dengan normalitas (N). Berikut ini dijelaskan beberapa sistem konsentrasi yang umumnya digunakan dalam analisis volumetri.

5. Molaritas

Sistem konsentrasi ini didasarkan pada volum larutan, cocok untuk digunakan dalam prosedur laboratorium yang volume larutannya terukur.

Molaritas = jumlah mol zat terlarut per liter larutan.

$$\text{Molaritas (M)} = \frac{\text{Mol zat terlarut (n)}}{\text{Volume larutan (V)}}$$

Karena :

$$\text{Mol} = \frac{\text{Gram zat terlarut (gr)}}{\text{Massa Molekl Relatif (Mr)}}$$

Jadi :

$$\begin{aligned} M &= \frac{\text{gr}}{\text{Mr} \times V} \\ \text{gr} &= M \times \text{Mr} \times V \end{aligned}$$

6. Normalitas

Seperti halnya dengan molaritas, sistem konsentrasi ini didasarkan pada volume larutan yang didefinisikan sebagai berikut :

Normalitas = jumlah ekivalen zat terlarut per liter larutan.

$$\begin{aligned} \text{Normalitas (N)} &= \frac{\text{Ekivalen Zat Terlarut (ek)}}{\text{Volume larutan (V)}} \\ \text{ek} &= \text{gr/BE} \end{aligned}$$

Sehingga :

$$\begin{aligned} N &= \frac{\text{gr}}{\text{BE} \times V} \\ \text{gr} &= N \times V \times \text{BE} \end{aligned}$$

Hubungan antara Normalitas dan Molaritas adalah:

$N = nM$; n = jumlah mol ion Hidrogen, elektron atau kation univalen yang tersedia dalam reaksi kimia.

7. Sepersejuta (ppm)

Untuk larutan yang sangat encer, cocok digunakan satuan sepersejuta atau seperseribujuta. Sistem konsentrasi ini adalah bagian suatu komponen dalam satu juta bagian suatu campuran.

$$\text{ppm} = \frac{\text{Jumlah gr zat terlarut (w)}}{\text{Jumlah gr zat terlarut (w) + jumlah gr pelarut (w}_0\text{)}}$$

Karena biasanya sangat kecil dibandingkan dengan w_0 maka ini menjadi :

$$\text{ppm} \approx \frac{w}{w_0} \times 10^6$$

8. Larutan Baku (larutan standar)

Proses yang digunakan untuk menentukan secara teliti konsentrasi suatu larutan dinamakan *standarisasi*. Larutan standar dibuat dari sejumlah zat yang diinginkan yang secara teliti ditimbang, dengan melarutkannya kedalam volume larutan yang secara teliti diukur volumenya. Larutan standar terbagi atas 2, yaitu larutan standar primer dan larutan standar sekunder. Zat kimia yang benar-benar murni bila ditimbang dengan tepat dan dilarutkan sejumlah tertentu pelarut yang sesuai menghasilkan suatu *larutan standar primer*. Contoh zat standar primer adalah asam oksalat, natrium oksalat, kalium bromat, kalium iodat, natrium klorida, boraks, dan natrium karbonat.

Bahan kimia yang digunakan sebagai bahan untuk larutan standar primer harus memenuhi syarat-syarat sebagai berikut: (1) Mudah didapat dalam keadaan murni dan mempunyai rumus molekul yang pasti, (2) Harus stabil dan mudah ditimbang, (3) Berat ekuivalennya harus besar, (4) Reaksinya harus sempurna, dan (5) Harganya relatif murah.

Larutan standar sekunder adalah larutan standar lain yang ditetapkan konsentrasinya melalui titrasi dengan menggunakan larutan standar primer. Contoh zat standar sekunder adalah NaOH, KOH, KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, I_2 , HCl dan H_2SO_4 .

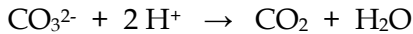
Konsentrasi larutan baku dalam titrasi dapat dinyatakan sebagai larutan molar (M) atau larutan normal (N). Alat-alat volumetri yang digunakan harus ditera, diketahui dan dapat menggunakannya dengan benar diantaranya adalah buret, pipet gondok dan labu ukur.

C. Latihan

1. Jelaskan arti konsep-konsep berikut ini
 - a. Analisis volumetri atau titrimetri
 - b. Titik ekuivalensi
 - c. Indikator
 - d. Titik akhir titrasi
 - e. Zat standar primer
 - f. Zat standar sekunder
 - g. Berat ekuivalen zat
2. HCl pekat (BM = 36,5) mempunyai massa jenis 1,19 g/mL dan mengandung 37%. Berapa mililiter asam pekat tersebut harus digunakan dan

diencerkan dengan air sampai 1,00 liter untuk membuat larutan dari 0,100 M?

3. Sebuah contoh natrium karbonat murni Na_2CO_3 , seberat 0,3542 gr dilarutkan dalam air dan dititrasi dengan larutan asam klorida. Untuk mencapai titik akhir titrasi diperlukan volume titran sebanyak 30,23 mL. Hitung Normalitas asamnya ?
4. Hitung berat Na_2CO_3 yang diperlukan untuk membuat 250 mL larutan 0,15 N, bila larutan Na_2CO_3 dititrasi dengan larutan HCl mengikuti persamaan :



D. Tugas

1. Mengapa NaOH pada saat akan digunakan dalam titrasi harus distandarisasi terlebih dahulu? Jelaskan secara rinci !
2. Suatu sampel bahan organik yang mengandung merkuri seberat 3,776 g diuraikan dengan HNO_3 . Setelah pengenceran, Hg^{2+} dititrasi dengan 21,30 mL larutan NH_4SCN 0,1144 M. Hitung %Hg (200,59) di dalam sampel
3. Sebanyak 5 g vitamin C yang terdapat dalam suatu tablet x dilarutkan dalam 100 mL air. Bila ternyata 50 mL larutan vitamin C tersebut dapat menetralkan 25 mL larutan basa yang konsentrasinya 0,01 M, tentukanlah kadar vitamin C yang terdapat dalam tablet x tersebut dengan menganggap bahwa reaksi memiliki perbandingan koefisien 1:1 (M_r vitamin C = 128 g/mol).

E. Rangkuman

Analisa volumetri biasa disebut juga sebagai analisis titrimetri atau titrasi yaitu yang diukur adalah volume larutan yang diketahui konsentrasinya dengan pasti yang disebut sebagai titran dan diperlukan untuk bereaksi sempurna dengan sejumlah tepat volume titrat (analit) atau sejumlah berat zat yang akan ditentukan. Untuk mengetahui penambahan titran dihentikan dapat digunakan zat kimia yang disebut indikator yang tanggap terhadap adanya titran berlebih yang ditunjukkan dengan adanya perubahan warna.

Reaksi-reaksi kimia yang dapat digunakan sebagai dasar untuk penentuan titrimetri dapat dikelompokkan ke dalam 4 (empat) kelompok yaitu titrasi asam basa, titrasi yang berdasarkan kepada reaksi redoks, titrasi pengendapan, dan titrasi pembentukan kompleks. Dalam menetapkan kuantitas komponen analit lebih banyak satuan ekuivalen (ek) dibandingkan satuan mol, terutama untuk asidi-alkalimetri dan oksidimetri. *1 (satu) ekuivalen asam atau basa* menyatakan berat asam atau basa tersebut dalam gram yang dibutuhkan untuk melepaskan 1 (satu) mol H^+ atau 1 mol OH^- .

Bab 7 Titrasi Asam-Basa

Bab ini akan membahas tentang konsep dasar titrasi asam-basa dalam penerapannya untuk analisis kimia. Bab ini merupakan konsep lanjutan, dimana titrasi asam-basa merupakan bagian dari analisis volumetri yang dibahas dalam bab sebelumnya. Dalam bab ini juga akan dibahas secara terperinci tentang kurva titrasi, dan indikator asam-basa.

A. Tujuan Pembelajaran

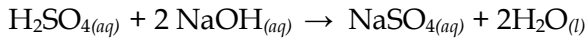
Mahasiswa memahami teori dan prinsip titrasi asam basa.

B. Materi

1. Pendahuluan

Titrasi asam basa merupakan teknik yang banyak digunakan untuk menetapkan secara tepat konsentrasi asam atau basa dari suatu larutan. Titrasi ini pada dasarnya merupakan reaksi penetralan dan biasa juga disebut asidialkalimetri. Jika larutan bakunya asam disebut asidimetri dan jika larutan bakunya basa disebut alkalimetri. Dalam titrasi asam basa, jumlah relatif asam dan basa yang diperlukan untuk mencapai titik ekuivalen ditentukan dengan perbandingan jumlah mol asam (H^+) dan jumlah mol basa (OH^-) yang bereaksi. Untuk reaksi antara HCl dan $NaOH$ titik ekuivalen tercapai pada perbandingan mol 1:1, tetapi untuk reaksi antara H_2SO_4 dan $NaOH$ diperlukan

perbandingan mol 1: 2 untuk mencapai titik ekuivalen.



Dalam titrasi asam basa perubahan pH sangat kecil hingga hampir tercapai titik ekuivalen. Pada saat tercapai titik ekuivalen penambahan sedikit asam atau basa akan menyebabkan perubahan pH yang sangat besar. Perubahan pH yang besar ini seringkali dideteksi dengan zat yang dikenal sebagai *indikator*, yaitu suatu senyawa organik yang akan berubah warnanya dalam rentang pH tertentu. Titik atau kondisi penambahan asam atau basa dimana terjadi perubahan warna indikator dalam suatu titrasi dikenal sebagai titik akhir titrasi. Titik akhir titrasi sering disamakan dengan titik ekuivalen, walaupun diantara keduanya masih ada selisih yang relatif kecil.

Titrasi asam basa selalu berkaitan dengan konsep stoikiometri dan konsentrasi larutan yang dinyatakan dengan mol, perbandingan mol, molaritas atau normalitas. Titrasi asam basa juga harus berlangsung sempurna, sehingga produk yang dihasilkan hanyalah garam dan air. pH pada titik akhir titrasi tergantung pada sifat garam yang dihasilkan apakah mengalami hidrolisis atau tidak.

2. Kurva Titrasi

Kurva titrasi dihasilkan dengan cara memplot antara pH dengan volume asam atau basa yang ditambahkan. Tipe kurva titrasi antara asam kuat-

basa kuat, asam lemah-basa kuat dan antara basa kuat-asam lemah akan dibahas berikut ini:

1) Titrasi asam kuat-basa kuat

Bentuk kurva titrasi hasil reaksi asam kuat HCl 0,1 M sebanyak 40 ml dengan basa kuat NaOH 0,1 M ditentukan oleh nilai pH dalam berbagai nilai penambahan volume NaOH yang meliputi keadaan sebelum penambahan NaOH, keadaan belum mencapai titik ekuivalen, keadaan disekitar titik ekuivalen serta keadaan kelebihan basa.

- *pH larutan sebelum ada penambahan basa* ditentukan oleh konsentrasi awal dari asam kuat HCl, dinyatakan dengan persamaan :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-1} = 1$$

- *pH larutan sebelum mencapai titik ekuivalen* ditentukan oleh beberapa banyaknya asam kuat yang tidak bereaksi dengan basa. Misalnya pada penambahan NaOH 0,1 M mencapai 10,0 mL

Jumlah mol NaOH yang ditambahkan =
jumlah mol HCl yang bereaksi

$$= 10 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol}/1000 \text{ mL}$$

$$= 0,001 \text{ mol}$$

jumlah mol HCl yang tidak bereaksi =
 $0,004 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0,003 \text{ mol}$.

Konsentrasi HCl yang tak bereaksi setelah penambahan 10 mL NaOH, sehingga volume akhir larutan 50,0 ml (40,0 mL +

$$10,0 \text{ mL}) = 0,003 \text{ mol}/50,0 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL/L} \\ = 0,06 \text{ mol/L}$$

pH larutan setelah penambahan 10 mL NaOH

$$= -\log [\text{H}^+] = -\log 0,06 = 1,222$$

cara perhitungan pH yang sama dilakukan untuk berbagai variasi penambahan larutan NaOH 0,1 M sebelum mencapai titik ekuivalen (<40 mL)

- **pH pada titik ekuivalen**, tidak ada kelebihan H^+ atau OH^- sehingga larutan bersifat netral, karena Na^+ maupun Cl^- terhidrolisis oleh air. pH larutan pada titik ekuivalen adalah 7,0
- **pH larutan setelah titik ekuivalen** ditentukan oleh beberapa banyak kelebihan basa kuat NaOH yang ditambahkan. Misalnya pada penambahan 45 mL NaOH akan ada kelebihan NaOH sebanyak 0,0005 mol, dengan volume total larutan adalah 85 mL.

$$\text{Konsentrasi } \text{OH}^- = 0,0005 \text{ mol}/85 \text{ mL} \times \\ 1000 \text{ mL/L} = 0,0059 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 2,23 \text{ atau } \text{pH} = 11,77$$

Cara perhitungan pH yang sama dilakukan untuk berbagai variasi penambahan larutan NaOH 0,1 M setelah mencapai titik ekuivalen (> 40 mL).

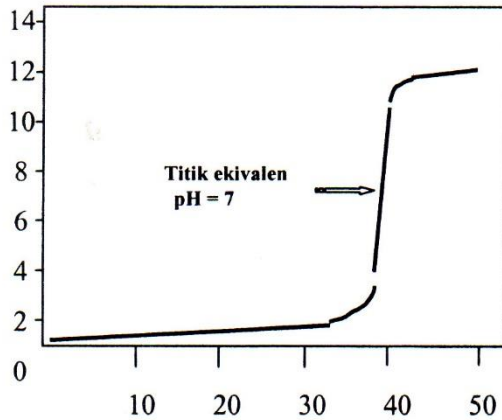
Hasil perhitungan pH dalam proses titrasi antara 40 mL HCl 0,1 M dengan berbagai variasi volume NaOH 0,1 M ditunjukkan pada Tabel 7.1.

Berdasarkan hubungan antara volume NaOH yang ditambahkan dan nilai pH larutan dapat dibuat kurva titrasi yang ditunjukkan pada Gambar 7.1.

Tabel 7.1. pH Selama Titrasi 40 ml HCl 0,1 M dengan NaOH 0,1 M

Volume NaOH ditambahkan (mL)	pH akhir larutan	Kondisi akhir larutan
0	1,000	Belum ada penambahan basa
10,0	1,222	Belum mencapai titik ekuivalen
20,0	1,477	
30,0	1,845	
35,0	2,176	
39,0	2,898	
39,7	3,378	
40,0	7,000	Mencapai titik ekuivalen
40,3	10,62	Terdapat kelebihan basa
41,0	11,09	
42,0	11,39	

Perubahan konsentrasi asam kuat dan basa kuat tidak mengubah pH pada titik ekuivalen ($\text{pH} = 7$), tetapi hanya mengubah sedikit kurva awal dan akhir yang sesuai dengan perhitungan nilai pHnya



Gambar 7.1. Kurva Titrasi Asam Kuat-Basa Kuat

2) Titrasi Asam Lemah-Basa Kuat atau Asam Kuat-Basa Lemah

Bentuk kurva titrasi hasil reaksi antara asam lemah CH_3COOH 0,1 M sebanyak 40 mL dengan basa kuat NaOH 0,1 M mirip dengan kurva asam kuat-basa kuat, tetapi bentuk kurva sigmoidnya tidak simetris. Nilai pH dalam berbagai nilai penambahan volume NaOH yang meliputi keadaan sebelum penambahan NaOH , keadaan belum mencapai titik ekuivalen, keadaan disekitar titik ekuivalen serta keadaan kelebihan basa.

- **pH larutan sebelum ada penambahan basa** ditentukan oleh konsentrasi awal dan derajat ionisasi dari asam lemah CH_3COOH . Untuk memperoleh $[\text{H}^+]$ digunakan nilai K_a dari asam asetat. Misalnya $[\text{H}^+] = x$ dan $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$



$$0,1 - x \sim 0,1 \text{ M} \quad x \text{ M} \quad x \text{ M}$$

$$x^2 = 0,1 \times 1,75 \times 10^{-5}$$

$$x = 1,32 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log (1,32 \times 10^{-3}) = 2,879$$

- **pH larutan sebelum mencapai titik ekuivalen** ditentukan oleh pH larutan buffer yang terbentuk dari gabungan $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$ dari hasil titrasi dan $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ yang tidak bereaksi.

Perhitungan nilai pH dapat dilakukan dengan menggunakan persamaan Henderson-Hasselbach $\text{pH} = -\log K_a - \log [\text{CH}_3\text{COOH}] + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Misalnya pada penambahan NaOH 0,1 M mencapai 10,0 mL

Jumlah mol NaOH yang ditambahkan = jumlah mol CH_3COO^- yang dihasilkan.

$$= 10 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol}/1000 \text{ mL} = 0,001 \text{ mol}$$

jumlah CH_3COOH yang tidak bereaksi = $0,004 \text{ mol} - 0,001 \text{ mol} = 0,003 \text{ mol}$.

Konsentrasi CH_3COOH yang tak bereaksi dan konsentrasi CH_3COO^- setelah penambahan 10 mL NaOH, sehingga volume akhir larutan 50,0 mL (40,0 mL + 10,0 mL) adalah :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,003 \text{ mol}}{50,0 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mL/L}$$

$$= 0,06 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,001 \text{ mol}}{50,0 \text{ mL}} \times 1000 \text{ mL/L}$$

$$= 0,02 \text{ mol/L}$$

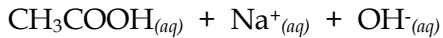
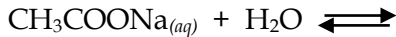
pH larutan setelah penambahan 10 mL NaOH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ &= -\log K_a - \log [\text{CH}_3\text{COOH}] + \log \\ &\quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ &= -\log 1,75 \times 10^{-5} - \log 0,006 + \log \\ &\quad 0,002 \\ &= 4,28 \end{aligned}$$

Cara perhitungan pH yang sama dilakukan untuk berbagai variasi penambahan larutan NaOH 0,1 M sebelum mencapai titik ekuivalen (<40 mL)

- **pH pada titik ekuivalen**, CH_3COOH yang ada tepat bereaksi dengan NaOH yang ditambahkan sehingga CH_3COONa dan H_2O

CH₃COONa merupakan garam yang terhidrolisis oleh air dengan persamaan hidrolisisnya sebagai berikut :



Larutan pada titik ekuivalen bersifat basa, dihitung dengan menggunakan rumusan pH garam terhidrolisa $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ $= -\frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_g$ dan $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

C_g adalah konsentrasi garam yang dihasilkan.

Untuk titrasi 40 mL CH₃COOH 0,1 M dengan NaOH 0,1 M, pH pada titik ekuivalen dapat dihitung sebagai berikut:

$$C_g = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$= 0,004 \text{ mol} / 80 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL}$$

$$= 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$= -\frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_g$$

$$= -\frac{1}{2} \log (1 \times 10^{-14}) + \frac{1}{2} \log (1,75 \times 10^{-5}) - \frac{1}{2} \log 0,05$$

$$= 5,272$$

$$\text{pH} = 14 - 5,272 = 8,728$$

- **pH larutan setelah titik ekuivalen** ditentukan oleh berapa banyak kelebihan basa kuat NaOH yang ditambahkan. Misalnya pada penambahan 45 mL NaOH

akan ada kelebihan NaOH sebanyak 0,0005 mol, dengan volume total larutan adalah 85 mL.

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi OH}^- &= \frac{0,0005 \text{ mol}}{85 \text{ mL}} \times 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \\ &= 0,0059 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = 2,23$$

$$\text{pH} = 11,77$$

Cara perhitungan pH yang sama dilakukan untuk berbagai variasi penambahan larutan NaOH 0,1 M setelah mencapai titik ekuivalen (>40 mL)

Hasil perhitungan pH dalam proses titrasi antara 40 mL CH₃COOH 0,1 M dengan berbagai variasi volume NaOH 0,1 M ditunjukkan pada Tabel 7.2.

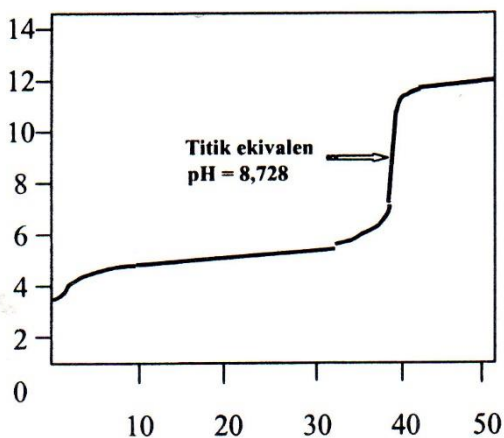
Tabel 7.2. pH selama titrasi 40 mL CH₃COOH 0,1 M dengan NaOH 0,1 M

Volume NaOH ditambahkan (mL)	pH akhir larutan	Kondisi akhir larutan
0	2,879	Belum ada penambahan basa
10,0	4,279	Belum mencapai titik ekuivalen,
20,0	4,756	
30,0	5,233	
35,0	5,601	
39,0	6,347	

Volume NaOH ditambahkan (mL)	pH akhir larutan	Kondisi akhir larutan
39,7	6,878	terbentuk sistem buffer
40,0	8,728	Mencapai titik ekuivalen
40,3	10,62	Terdapat kelebihan basa
41,0	11,09	
42,0	11,39	

Berdasarkan hubungan antara volume NaOH yang ditambahkan dan nilai pH larutan dapat dibuat kurva titrasi yang ditunjukkan pada Gambar 7.2.

Perubahan konsentrasi asam lemah dan basa kuat tidak mengubah pH pada titik ekuivalen, tetapi hanya mengubah sedikit kurva awal dan akhir yang sesuai dengan perhitungan nilai pH nya.



Gambar 7.2. Kurva Titrasi Asam Lemah – Basa Kuat

3. Indikator Asam-Basa

Indikator asam basa adalah asam lemah atau basa lemah (senyawa organik) yang dalam larutannya warna molekul-molekulnya berbeda dengan warna ion-ionnya. Untuk indikator asam lemah kesetimbangannya adalah :



$$K_{HI_n} = \frac{[H^+][I_n^-]}{[HI_n]}$$

$$[H^+] = K_{HI_n} \frac{[HI_n]}{[I_n^-]}$$

$$pH = pK_{HI_n} + \log \frac{[HI_n]}{[I_n^-]}$$

Harga pH bergantung kepada ion larutan dan untuk membandingkan warna dapat dilihat dari perbandingan $[HI_n]$ terhadap $[I_n^-]$. Warna bentuk

asam akan terlihat jika $\frac{[HI_n]}{[I_n^-]} \geq 10$, sehingga $pH = pK_{HI_n} + 1$.

Trayek perubahan warna indikator menjangkau dua satuan pH. Dalam trayek pH ini perubahan warna indikator sedikit demi sedikit. Jika $[HI_n] = [I_n^-]$ maka akan terlihat warna antara bentuk asam dan bentuk basa.

Warna asam : $pH = pK_{HI_n} - 1$

Warna basa : $pH = pK_{HI_n} + 1$

Jadi $\Delta pH = \pm 2$. Daerah perubahan warna ini disebut trayek perubahan warna

Tabel 7.3 Beberapa Indikator Asam – Basa

Indikator	Daerah pH	Perubahan Warna		Pelarut
		<i>Asam</i>	<i>Basa</i>	
Thimol biru	1,2 – 2,8	Merah	Kuning	Air
Metil kuning	2,9 – 4,0	Merah	Kuning	Etanol 90%
Metil jingga	3,1 – 4,4	Merah	Kuning jingga	Air
Metil merah	4,2 – 6,2	Merah	Kuning	Air
Bromtimol biru	6,0 – 7,6	Kuning	Biru	Air
Fenofltalein	8,0 – 9,8	Tak berwarna	Merah-ungu	Etanol 70%
Thimolftalein	9,3 – 10,5	Tak berwarna	Biru	Etanol 90 %

Dalam titrasi yang titik akhir titrasinya terletak dalam trayek pH yang kecil, harus digunakan indikator campur untuk menyatakan titik akhir titrasinya. Indikator campur terdiri dari campuran dua indikator misalnya metil jingga dengan brom kresol hijau yang akan memberikan perubahan warna dari jingga menjadi biru pada pH 4,3. Indikator campuran dapat juga terdiri dari indikator dan zat warna indikator universal juga adalah indikator campur dan memberikan warna yang macam-macam untuk trayek pH yang besar. Indikator yang digunakan harus memberikan perubahan warna yang nampak disekitar pH titik ekivalensi titrasi yang dilakukan, sehingga titik akhirnya masih jatuh pada trayek perubahan warna indikator itu. Misalnya pada titrasi asam kuat-basa

kuat (HCl dan NaOH) penambahan dua tetes basa dekat titik ekuivalensinya dapat menyebabkan perubahan pH dari 3,6 sampai 10,4 sehingga dapat menggunakan indikator apa saja yang trayek perubahan warnanya dari 4,4 sampai 10.

Pada titrasi basa kuat-asam lemah titik ekuivalensi akan terjadi pada pH diatas 7 dan harus menggunakan indikator yang trayek perubahan warnanya di atas pH 7. Untuk titrasi asam kuat-basa lemah harus menggunakan indikator apa?. Jadi pemilihan indikator yang akan digunakan dalam titrasi adalah penting dan disesuaikan dengan titik ekuivalensinya yang akan terjadi. Mungkin tidaknya suatu titrasi asam-basa dilaksanakan biasanya apabila pH disekitar titik ekuivalensi untuk penambahan beberapa tetes zat penitrasi adalah 1 sampai 2 satuan pH.

Larutan indikator dapat dibuat dengan melarutkan 0,5 – 1 gr indikator di dalam tiap larutannya. Metil jingga, garam natrium metil merah dilarutkan di dalam air. Untuk metil kuning, fenolftalein, timolftalein digunakan pelarut etanol 70 – 90%.

C. Latihan

1. 50,00 mL 0,100 M HCl dititrasi dengan 0,100 M NaOH. Hitung pH pada awal titrasi dan setelah penambahan 10,00 mL; 20,00 mL; 30,00 mL; 45,00 mL; 50,00 mL; 51,00 mL; 55,00 mL titran, dan buatlah kurva titrasinya.
2. Hitung banyaknya air yang harus ditambahkan ke dalam 1 Liter larutan NaOH 0,110 M agar di dapat NaOH yang 0,10 M?.

3. Dalam pembuatan larutan baku natrium karbonat ditimbang 1,3250 gr Na_2CO_3 yang murni dilarutkan di dalam labu ukur 250 mL dengan air. Tentukkan kemolaran larutan itu?.

D. Tugas

1. Suatu larutan NaOH konsentrasinya adalah 0,0500 M dan mengandung 0,72 mg NaOH. Hitung volume larutan itu?.
2. Suatu indikator, HIn ($K_{\text{In}} = 1,0 \times 10^{-6}$) dengan HIn berwarna merah, dan In^- berwarna biru, ditetaskan pada larutan asam kuat.
Larutan ini dititrasi dengan larutan NaOH. Pada pH berapakah indikator mengalami perubahan warna ?
3. Jelaskan perubahan warna dari indikator-indikator berikut ini dengan menuliskan struktur (rumus bangun) dari molekul-molekulnya.
 1. fenol merah
 2. fenoftalein
 3. metal jingga

Indikator campur dapat dibuat dari campuran dua macam indikator atau indikator yang dicampur dengan zat warna. Contoh dari beberapa indikator campur adalah sebagai berikut :

- a) Metil jingga-indigo carmine terdiri dari suatu larutan yang mengandung 1 gr metal jingga dan 2,5 gr indigo carmine di dalam 1 L air. Disimpan pada botol yang gelap atau yang coklat.

Dalam suasana basa warnanya hijau, netral pada pH larutan = 4,0 dan berubah menjadi ungu pada larutan yang lebih asam.

- b) Campuran fenoftalein 0,1% satu bagian dan metal hijau 0,1% dua bagian warna dalam asam hijau, pada pH = 8,8 biru gelap dan pada pH > 9,0 ungu.
- c) Campuran 1 bagian kresol merah 0,1% dan 3 bagian thimol biru 0,1%. Warna dalam asam kuning, basa berwarna ungu dan warna rose pada pH = 8,2 dan ungu pada pH = 8,4.

E. Rangkuman

Titrasi asam-basa pada dasarnya merupakan reaksi penetralan dan biasa juga disebut asidialkalimetri. Jika larutan bakunya asam disebut asidimetri dan jika larutan bakunya basa disebut alkalimetri. Titrasi asam basa selalu berkaitan dengan konsep stoikiometri dan konsentrasi larutan.

Pada saat tercapai titik ekivalen penambahan sedikit asam atau basa akan menyebabkan perubahan pH yang sangat besar. Perubahan pH yang besar ini seringkali dideteksi dengan zat yang dikenal sebagai *indikator*, yaitu suatu senyawa organik yang akan berubah warnanya dalam rentang pH tertentu.

Dalam titrasi yang titik akhir titrasinya terletak dalam trayek pH yang kecil, harus digunakan indikator campur untuk menyatakan titik akhir titrasinya. Indikator yang digunakan harus memberikan perubahan warna yang nampak disekitar pH titik ekivalensi titrasi yang dilakukan.

Bab 8

Oksidimetri

Bab ini akan membahas tentang konsep dasar analisis volumetri yang melibatkan reaksi oksidasi-reduksi atau yang lebih dikenal analisis oksidimetri. Bab ini merupakan penjabaran lebih lanjut untuk analisis volumetri yang dibahas dalam Bab 6. Dalam bab ini juga akan dibahas secara terperinci tentang indikator oksidasi reduksi, permanganometri (KMnO_4), dikromatometri, titrasi dengan Iodium, dan bromatometri.

A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiwa memahami dan menguasai teori serta prinsip analisis titrasi oksidasi reduksi.

B. Materi

1. Pendahuluan

Salah satu jenis reaksi kimia yang digunakan analisis volumetri adalah reaksi oksidasi reduksi, yang dikenal dengan istilah *oksidimetri*. Jenis reaksi ini melibatkan adanya transfer elektron antara *oksidator* dan *reduktor*. Dengan kata lain reaksi redoks adalah reaksi penangkapan elektron dan pelepasan elektron. Ada dua cara perhitungan reaksi oksidasi reduksi: 1) Berdasarkan atas mol pada persamaan stoikiometri dan, 2) Berdasarkan cacah elektron yang terlibat dalam senyawa oksidator yang dikenal dengan berat ekuivalen.

Setiap reaksi oksidasi reduksi antara ion-ion dalam larutan dapat digunakan dalam analisis volumetri, jika memenuhi syarat berikut :

- 1) Dalam keadaan tertentu harus hanya satu reaksi yang terjadi
- 2) Pada titik ekivalensi reaksi harus berkesudahan
- 3) Harus ada indikator untuk menunjukkan titik akhir titrasi

Reaksi oksidasi reduksi yang memenuhi syarat-syarat diatas banyak sekali, tetapi pada umumnya dasar-dasarnya sama.

Analisis volumetri cara oksidasi reduksi dapat digolongkan menjadi tiga jenis, yaitu :

- 1) Titrasi dengan larutan baku oksidator kuat, misalnya MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{4+} dalam larutan asam serta I_2 dalam larutan I-. Titrasi ini biasanya digunakan untuk larutan yang mudah dioksidasi.
- 2) Titrasi dengan reduktor, misalnya Fe^{2+} dan HAsO_2 (H_3AsO_3). Titrasi ini digunakan untuk larutan yang bersifat oksidator kuat.
- 3) Titrasi secara tidak langsung, misalnya iodometri. Titrasi ini digunakan untuk larutan yang bersifat oksidator.

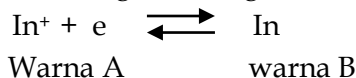
2. Indikator Oksidasi Reduksi

Indikator yang digunakan dalam titrasi oksidasi reduksi ini biasanya berupa zat organik yang dapat dioksidasi atau di reduksi bolak-balik dan berubah warnanya pada perubahan tingkat oksidasinya. Pada dasarnya indikator ini harus teroksidasi atau

tereduksi pada titik ekuivalensi titrasinya. Jika kita mentitrasi suatu larutan reduktor, indikatornya harus reduktor, tapi yang lebih lemah. Jadi lebih sukar dioksidasi dari pada zat yang dititrasi. Indikatornya baru teroksidasi (berubah warna) jika cuplikannya sudah atau hampir semua teroksidasi. Indikator yang digunakan untuk menandai titik akhir titrasi oksidasi reduksi, yaitu :

- 1) Auto indikator, indikator sendiri yaitu indikator yang berasal dari pereaksinya sendiri. Contoh: KMnO_4
- 2) Indikator spesifik, contoh indikator kanji untuk iodium.
- 3) Indikator redoks, contoh indikator yang dapat berbeda warna pada keadaan tereduksi dan teroksidasinya. Contoh asam difenil amin dan ferroin.

Secara sederhana pasangan redoks dari indikator redoks dilambangkan sebagai berikut :



Jika $[\text{In}]/[\text{In}^+] \geq 10$, maka warna B yang tampak

Jika $[\text{In}]/[\text{In}^+] \leq 0,1$, maka warna A yang tampak

Jadi daerah perubahan warna (ΔE indikator) = $2 \times 0,059 = 0,12 \text{ V}$

Syarat pemilihan indikator bagi suatu titrasi redoks adalah harus berubah warna pada atau didekat harga potensial sel titik ekuivalensi. Contoh untuk

titrasi Fe(II) dengan Ce(IV) titik ekuivalen adalah 1,06 V, jadi indikator yang sesuai adalah ferroin.

Tabel 8.1 Potensial Transisi Beberapa Indikator Redoks

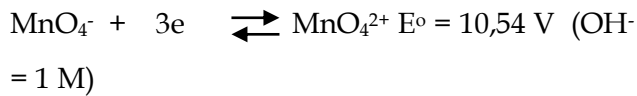
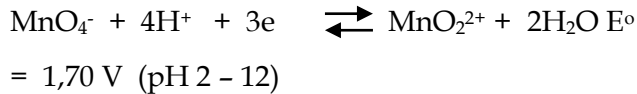
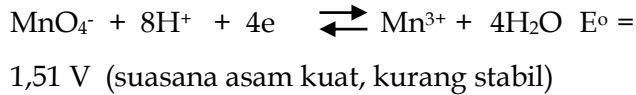
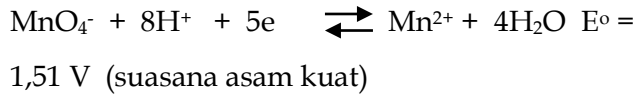
Indikator	Warna red	Warna Ox	Potensial peralihan
Metilen biru	Tak berwarna	Biru	0,53
Difenilamin	Tak berwarna	Ungu	0,76
As.difenilamin sulfonat	Tak berwarna	Merah-ungu	0,85
Erioglausin A	Kuning kehijauan	Biru kemerahan	0,98
Feroin	Merah	Biru muda	1,11

Beberapa contoh titrasi redoks adalah permanganometri, dikromatometri, bromatometri, iodometri dan iodimetri.

3. Permanganometri (KMnO_4)

Permanganometri adalah salah satu cara analisis tipe reaksi oksidasi reduksi. Titrasi ini menggunakan KMnO_4 sebagai titran. Kalium permanganat adalah oksidator kuat yang dapat bereaksi dengan suatu reduktor menghasilkan senyawa mangan yang mempunyai bilangan oksidasi yang berbeda-beda tergantung pada pH larutan.

1) Beberapa tingkat oksidasi mangan

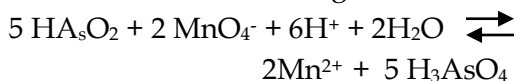


2) Standarisasi larutan permanganat

Larutan kalium permanganat bukan merupakan larutan standar primer karena sifatnya mudah terurai oleh cahaya, suhu tinggi, dan asam/basa. Larutan permanganat dapat distandarisasi dengan :

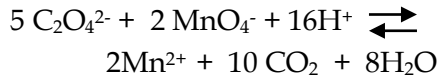
a) As_2O_3

Oksida ini dilarutkan dalam NaOH, kemudian diasamkan dengan HCl. Reaksi standarisasi KMnO_4 dengan asam arsenit adalah sebagai berikut :



b) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Reaksi standarisasi KMnO_4 dengan $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ adalah sebagai berikut :



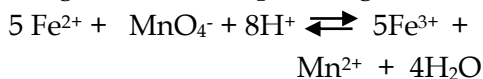
Reaksi ini pada suhu kamar berlangsung lambat, sehingga perlu dipanaskan sampai suhu $\pm 60^\circ \text{C}$

3) Penggunaan titrasi permanganometri

Titrasi permanganometri dapat digunakan untuk penentuan kadar besi, kalsium, dan hidrogen peroksida.

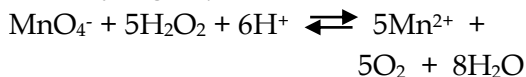
a) Besi

Sebagai contoh adalah penentuan kadar besi dalam bijih besi. Pertama kali bijih besi dilarutkan dalam asam klorida, selanjutnya seluruh besi yang ada direduksi menjadi Fe^{2+} dengan Sn^{2+} . Setelah semua besi berada sebagai Fe^{2+} , maka kadarnya dapat ditentukan dengan cara titrasi permanganometri.



b) Hidrogen peroksida

Reaksi yang terjadi adalah :



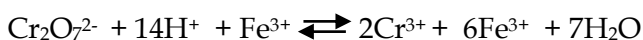
c) Kalsium (secara tak langsung)

Pertama kali kalsium yang terdapat dalam suatu cuplikan diendapkan sebagai kalsium oksalat, disaring, dicuci, dilarutkan dalam asam sulfat,

selanjutnya oksalatnya dititrasi dengan larutan permanganat

4. Dikromatometri

Titration dikromatometri adalah titration oksidasi reduksi yang menggunakan senyawa dikromat sebagai oksidator yang akan berubah menjadi kation Cr^{3+} , dengan reaksi sebagai berikut :



Kalium dikromat mempunyai keunggulan jika dibandingkan dengan kalium permanganat. Pertama, larutannya sangat stabil dan mudah diperoleh dalam bentuk yang cukup murni. Untuk pembuatan larutan standar dapat dilakukan dengan cara menimbang secara langsung. Kedua, larutan tersebut dapat digunakan sebagai standar primer serta harganya murah.

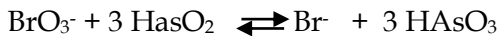
- 1) Analisis Oksidasi Reduksi Kalium Dikromat digunakan untuk analisis Fe^{2+} , kromium pada garam-garam Cr (III) dan klorat
- 2) Pembuatan Larutan Kalium Dikromat. Kalium dikromat mempunyai kemurnian 99,90 %. Ditimbang dengan teliti kalium dikromat sebanyak 4,9000 gram kemudian dilarutkan dalam aquadest sampai 1L dengan menggunakan labu takar. Normalitasnya dapat dihitung dari berat penimbangan tadi.

5. Bromatometri

Titration bromatometri adalah titration redoks yang menggunakan senyawa bromat sebagai oksidator. Titik akhir titration ini ditandai dengan timbulnya senyawa brom yang dapat dideteksi dengan indikator kuinolin kuning, α -naftiflavin dan *p*-etoksisikrisoidin.

Penggunaan titration bromatometri adalah untuk menentukan kadar As(III), Sb(III), Fe(II) dan sulfida organik.

Contoh reaksi bromatometri pada penentuan arsen:



6. Titration dengan Iodium

Reaksi dasar pada titration ini adalah :

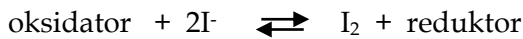


Titration dengan iodium dibedakan menjadi

1) Iodometri, tak langsung

Iodometri yaitu titration yang menggunakan larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sebagai titran untuk menentukan kadar iodium yang dibebaskan pada suatu reaksi redoks.

Reaksi yang terjadi adalah :

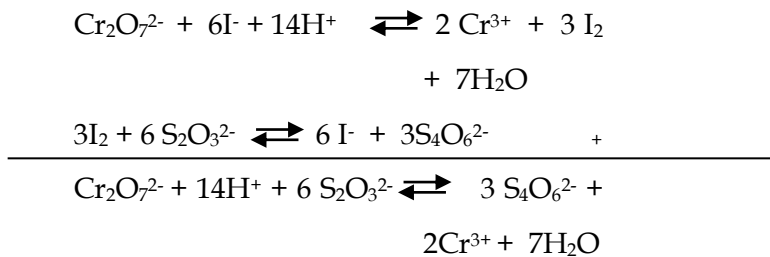


Titik akhir titration ditetapkan dengan bantuan indikator kanji, yang ditambahkan sesaat sebelum titik akhir tercapai. Warna biru kompleks iodium kanji akan hilang pada saat titik akhir tercapai.

Larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ adalah standar sekunder karena sifatnya tidak satabil terhadap oksidasi dari udara, asam dan adanya bakteri pemakan belerang yang terdapat dalam pelarut. Larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dapat distandarisasi dengan:

a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dalam larutan H^+ 0,2 – 0,4 M)

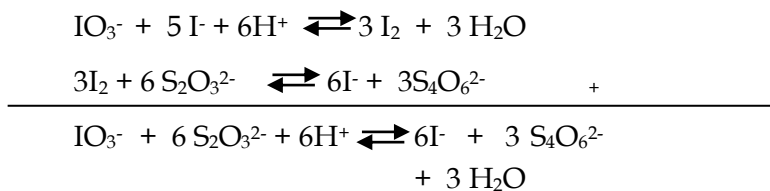
Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Jadi BE $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{BM}/6 = 49,03$

b) KIO_3

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



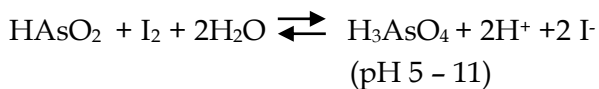
Jadi BE $\text{IO}_3^- = \text{BM}/6 = 35,67$

Tabel 8.2 Beberapa Penggunaan Titrasi Iodometri

Analit	Reaksi
Belerang (sulfida)	$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- + \text{S}$
Belerang (sulfida)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
Tiosulfat	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
Arsen (III)	$\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$
Ferosianada	$2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^-$

2) Iodometri (langsung)

Titration iodometry is a redox titration that uses a standard iodine solution as a titrant in a neutral or slightly acidic environment. The I_2 solution is prepared by weighing pure I_2 and then dissolving it, subsequently standardized with As_2O_3 . The reaction that occurs is:



Tabel 8.3 Beberapa Penggunaan Titrasi Iodometri

Analit	Reaksi
Bromat	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{I}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Klor	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$
Tembaga	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + 2\text{I}^-$

Analit	Reaksi
Dikromat	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
Hidrogen Peroksida	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

C. Latihan

- Menurut penggolongan titrasi oksidasi-reduksi terbagi atas tiga jenis, jelaskan !.
- Berapa volume 0,0300 M KMnO_4 yang diperlukan untuk bereaksi dengan 5,00 mL H_2O_2 dalam larutan asam yang mempunyai berat jenis 1,01 gr/mL dan mengandung 3,00 % berat H_2O_2 ?. Permanganat direduksi menjadi Mn^{2+} dan H_2O_2 dioksidasi menjadi O_2
- Tuliskan reaksi ion dan molekulnya :
 - $2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 14\text{H}^+$
 - $\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2$
- Asam askorbat (Mr = 176,126) adalah pereaksi reduksi, reaksinya sebagai berikut :
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}$

Larutan standar oksidasinya adalah iodium. Jika suatu contoh 200,0 mL minuman jeruk diasamkan dengan asam sulfat dan 10,00 mL I_2 0,0250 M ditambahkan. Setelah reaksi berlangsung lengkap, kelebihan I_2 dititrasi dengan 4,60 mL 0,0100 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Hitung jumlah mg asam askorbat dalam tiap mL larutan itu.

D. Tugas

- Diketahui tablet vitamin C 250 mg memiliki bobot rata-rata 550 mg. Untuk penetapan kadar vitamin

C maka 200 mg sampel dilarutkan dalam 50 mL air 10 mL larutan sampel kemudian dititrasi dengan 3 mL iodium 0,1 N. Jika diketahui kesetaraan iodium 0,1 N setara dengan 8,806 mg vitamin C, hitung kadar vitamin C dalam tablet tsb!

2. Dalam suasana asam besi (II) dititrasi dengan larutan kalium permanganat 0,0206 M, larutan KMnO_4 yang diperlukan 40,20 mL. Hitunglah mg besi dalam larutan tersebut?
3. Pada suatu penetapan kadar ferro sulfat (MR = 278) menggunakan metode permanganometri didapatkan hasil volume kalium permanganat 0,1 N yang dibutuhkan untuk mencapai TAT adalah 10 mL. Berapa gram ferro sulfat yang habis dalam reaksi tersebut jika diketahui kesetaraan 1 mL kalium permanganat 0,1 N setara dengan 27,80 mg ferro sulfat.

E. Rangkuman

Oksidimetri merupakan jenis reaksi ini melibatkan adanya transfer elektron antara *oksidator* dan *reduktor* yang digunakan dalam analisis volumetri. Ada dua cara perhitungan reaksi oksidasi reduksi yaitu berdasarkan atas mol pada persamaan stoikiometri dan berdasarkan cacah elektron yang terlibat dalam senyawa oksidator yang dikenal dengan berat ekuivalen.

Indikator yang digunakan dalam titrasi oksidasi reduksi ini biasanya berupa zat organik yang dapat dioksidasi atau di reduksi bolak-balik dan berubah warnanya pada perubahan tingkat oksidasinya. Indikator yang digunakan untuk menandai titik akhir titrasi

oksidasi reduksi yaitu auto indikator, indikator spesifik, dan indikator redoks. Beberapa contoh titrasi redoks adalah permanganometri, dikromatometri, bromatometri, iodometri dan iodimetri.

Permanganometri adalah salah satu cara analisis tipe reaksi oksidasi reduksi. Titrasi ini menggunakan KMnO_4 sebagai titran. Sedangkan titrasi dikromatometri adalah titrasi oksidasi reduksi yang menggunakan senyawa dikromat sebagai oksidator yang akan berubah menjadi kation Cr^{3+} . Titrasi bromatometri adalah titrasi redoks yang menggunakan senyawa bromat sebagai oksidator. Terakhir yaitu titrasi dengan iodium atau titrasi iodometri yang dibedakan menjadi iodometri langsung dan iodometri tak langsung.

Bab 9

Argentometri

Bab ini akan membahas tentang konsep dasar analisis volumetri yang melibatkan reaksi pengendapan atau lebih dikenal dengan titrasi argentometri. Bab ini merupakan penjabaran lebih lanjut untuk analisis volumetri yang dibahas dalam Bab 6. Dalam bab ini juga akan dibahas secara terperinci tentang kurva titrasi argentometri dan penentuan titik akhir titrasi argentometri yang terdiri metoda Mohr, metoda Volhard, dan metoda Fajans. Selain itu juga dalam bab ini dibahas faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi argentometri.

A. Tujuan Pembelajaran

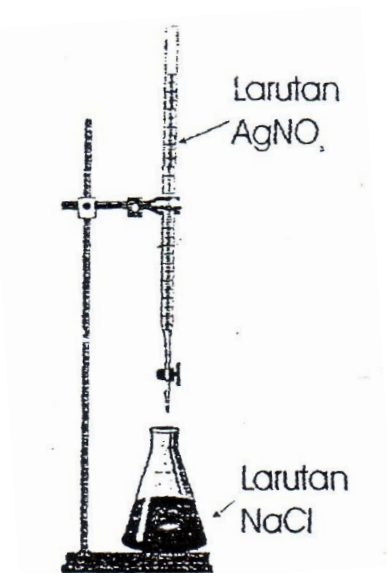
Mahasiswa dapat memahami prinsip dan reaksi yang terjadi dalam titrasi Argentometri, memilih indikator yang tepat dan mengerjakan hitungan dalam titrasi Argentometri.

B. Materi

1. Pendahuluan

Titrasi pengendapan tidak terlampau banyak digunakan dibandingkan dengan titrasi-titrasi redoks atau asam basa. Hal ini disebabkan tidak adanya indikator-indikator yang sesuai untuk menentukan titik akhir titrasi. Umumnya titrasi pengendapan terjadi pada reaksi-reaksi antara kation Ag^+ dengan anion-anion halida, tiosianat dan sianida.

Pereaksi pengendap yang banyak digunakan dalam titrasi pengendapan adalah perak nitrat, yang dikenal dengan titrasi argentometri. Gambar 9.1 memperlihatkan susunan alat untuk titrasi argentometri. Titrasi argentometri telah banyak digunakan secara rutin untuk penentuan kadar halida, beberapa anion bervalensi dua, dan asam lemah tertentu.



Gambar 9.1 Titrasi Argentometri

Setiap reaksi pengendapan yang berlangsung cepat dan tersedianya indikator merupakan dasar titrasi pengendapan. Akan tetapi hanya sedikit reaksi pengendapan yang berlangsung cukup cepat. Juga sedikit indikator yang memenuhi syarat untuk titrasi pengendapan. Suatu reaksi pengendapan berlangsung berkesudahan bila endapan yang terbentuk mempunyai kelarutan yang cukup kecil.

Pada titik ekuivalensi akan terjadi perubahan yang cukup besar dari konsentrasi yang dititrasi.

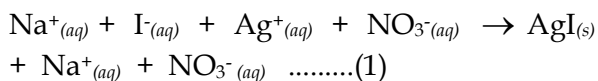
2. Kurva Titrasi Argentometri

Seperti pada titrasi asam basa, kurva titrasi argentometri merupakan grafik yang memperlihatkan bagaimana suatu pereaksi berubah jika titran ditambahkan. Dengan kurva titrasi argentometri perubahan yang terjadi pada titrasi pengendapan akan dapat diamati. Seperti diketahui untuk membuat kurva titrasi asam-basa, dibuat plot antara pH atau $-\log [H^+]$ terhadap volume titran. Dengan cara yang sama kita dapat membuat kurva titrasi argentometri dengan memplot $-\log [pereaksi]$ terhadap volume titran.

Sebelum membuat kurva titrasi argentometri perlu dilakukan perhitungan untuk mendapatkan harga $-\log [pereaksi]$. Seperti halnya titrasi asam-basa, perhitungan didasarkan pada empat lokasi titrasi yaitu *sebelum penambahan titran, sebelum titik ekuivalensi pada titik ekuivalen, dan setelah titik ekuivalen*.

1) Kurva titrasi untuk anion tunggal

Untuk menggambarkan kurva titrasi ini akan digunakan 50,00 mL larutan NaI 0,0500 M dengan $AgNO_3$ 0,1000 M sebagai contoh. Persamaan reaksi titrasi ini dituliskan sebagai berikut :



Kita akan menghitung harga pI dan pAg, walaupun pAg lebih umum digunakan.

a) Sebelum penambahan titran

Sebelum AgNO_3 ditambahkan, konsentrasi I^- sama dengan 0,050 M dan konsentrasi Ag^+ sama dengan 0,1000 M. Jadi,

$$\text{pI} = -\log [\text{I}^-] = -\log 5 \times 10^{-2} = 1,30$$

Karena belum ditambahkan larutan AgNO_3 maka konsentrasi Ag^+ tidak dapat dihitung.

b) Penambahan AgNO_3 sebelum titik ekuivalen

Disini berarti bahwa volume AgNO_3 lebih besar dari 0,00 mL dan lebih kecil dari 25,00 mL. Untuk menggambarkan titik di daerah ini akan diberi contoh cara menghitung pI dan pAg pada penambahan 5,00 mL larutan AgNO_3 0,1000 M. Pada saat ini, konsentrasi iodida $[\text{I}^-]$ berkurang sebagai akibat pembentukan endapan AgI dan pengenceran. Jadi,

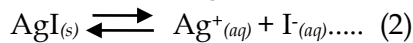
$$[\text{Na}] = \frac{\text{jumlah mmol NaI setelah penambahan AgNO}_3}{\text{Volume campuran}}$$

$$= \frac{\text{jumlah mmol Na awal} - \text{jumlah setelah mmol AgNO}_3 \text{ yang ditambahkan}}{\text{Volume campuran}}$$

$$= \frac{(50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ M}) - (5,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M})}{50,00 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL}}$$

$$= \frac{(2,500 \text{ mmol} - 0,5 \text{ mmol})}{55,00 \text{ mL}} = 3,64 \times 10^{-2} M$$

Konsentrasi I^- dapat berasal dari dua sumber yaitu dari sisa NaI dan dari kelarutan endapan AgI.



Berdasarkan persamaan reaksi 2, $[I^-] = [Ag^+]$ maka konsentrasi ion iodida sekarang dapat ditulis sebagai

$$[I^-] = 3,64 \times 10^{-2} + [Ag^+] \dots (3)$$

Harga tetapan kesetimbangan kelarutan dinyatakan sebagai K_{sp} , yaitu kependekkan dari *solubility product* atau hasil kali kelarutan. Untuk persamaan reaksi 2 berlaku,

$$K_{sp} AgI = [Ag^+] [I^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

Berdasarkan kesetimbangan kelarutan AgI maka $[I^-] = [Ag^+]$. Jika kesetimbangan terjadi dalam air murni maka dapat dihitung konsentrasi ion perak dan ion iodida dengan cara berikut :

$$[I^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{8,3 \times 10^{-17}} = 9,1 \times 10^{-9} M$$

Seperti kita ketahui, endapan AgI tersebut berada dalam sistem yang mengandung NaI pada konsentrasi cukup besar ($3,6 \times 10^{-2} M$). Apakah masih akan kita dapatkan $[I^-] = [Ag^+] = 9,1 \times 10^{-9} M$?

Bagaimana menurut azas *Le Chatelier* tentang pergeseran kesetimbangan yang telah dipelajari dalam Kimia Dasar?. Ion perak yang berasal dari penguraian AgI (lihat persamaan 1) akan bereaksi dengan ion iodida yang ada dalam sistem untuk membentuk senyawa AgI yang sukar larut kembali.



Dengan kata lain dengan adanya ion sejenis dalam sistem, persamaan reaksi 2 bergeser kearah kiri. Akibatnya konsentrasi ion perak yang berasal dari penguraian AgI akan lebih kecil dari $9,2 \times 10^{-9} \text{ M}$.

Konsentrasi ion perak dalam larutan NaI dapat dihitung dengan cara berikut:

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} \text{ AgI} &= [\text{Ag}^{+}][\text{I}^{-}] = 8,3 \times 10^{-17} \\ [\text{Ag}^{+}] \times 3,64 \cdot 10^{-2} \text{ M} &= 8,3 \times 10^{-17} \\ [\text{Ag}^{+}] &= \frac{8,3 \times 10^{-17}}{3,64 \times 10^{-2}} = 2,2 \times 10^{-15} \text{ M} \end{aligned}$$

Terlihat bahwa ion perak berkurang dari $9,1 \times 10^{-9} \text{ M}$ (dalam air murni) menjadi $2,2 \times 10^{-15}$ (dalam larutan NaI). Jadi persamaan 2 menjadi :

$$\begin{aligned} [\text{I}^{-}] &= 3,64 \times 10^{-2} + [\text{Ag}^{+}] \\ &= 3,64 \times 10^{-2} + 2,2 \times 10^{-15} \end{aligned}$$

Karena $2,2 \times 10^{-15} \ll 3,64 \times 10^{-2}$ maka konsentrasi ion iodida dapat dikatakan

tidak dipengaruhi oleh kelarutan AgI. Jadi konsentrasi ion iodida pada penambahan 5,00 mL AgNO₃ 0,1000 M kepada 50,00 mL NaI 0,050 M adalah

$$[I^-] \cong 3,64 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Untuk keperluan pembuatan kurva titrasi konsentrasi I⁻ atau Ag⁺ dinyatakan sebagai harga -log [I⁻] atau -log [Ag⁺]. Jadi,

$$pI = -\log [I^-] = -\log(3,64 \times 10^{-2})$$

$$= 1,44 \text{ dan}$$

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

$$= -\log (2,2 \times 10^{-15}) = 14,66$$

$$\text{atau } pI + pAg = pK_{sp} \text{ AgI} = 16,10$$

c) Pada titik ekuivalen

Pada saat ini berarti NaI maupun AgNO₃ habis bereaksi membentuk endapan AgI. Konsentrasi ion perak atau ion iodida dihitung berdasarkan kelarutan endapan AgI.

$$K_{sp} \text{ AgI} = [Ag^+][I^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

Berdasarkan kesetimbangan kelarutan AgI maka [I⁻] = [Ag⁺]. Konsentrasi ion perak dan ion iodida dapat dihitung dengan cara berikut :

$$[I^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{8,3 \times 10^{-17}} = 9,1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Jadi,

$$pI = pAg = -\log [I^-] = -\log [Ag^+] = -\log (9,1 \times 10^{-9}) = 8,04$$

d) Setelah titik ekuivalen

Setelah titik ekuivalen, larutan mengandung kelebihan $AgNO_3$. Harga-harga pI dan pAg dihitung berdasarkan kelebihan $AgNO_3$ dan sebagai contoh kita akan menghitung harga pI dan pAg setelah penambahan 30,0 mL larutan $AgNO_3$ 0,1000 M kepada 50,00 mL larutan NaI 0,05 M.

$$\begin{aligned} [AgNO_3] &= \frac{mmol AgNO_3 - mmol NaI}{Volume larutan} \\ &= \frac{30,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M} - 50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ M}}{(50,00 + 30,00)} \\ &= 6,25 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Konsentrasi ion perak selain berasal dari kelebihan larutan $AgNO_3$ juga dapat berasal dari kelarutan endapan AgI. Berdasarkan persamaan reaksi 2, $[I^-] = [Ag^+]$ maka konsentrasi ion perak sekarang dapat ditulis sebagai

$$[Ag^+] = 6,25 \times 10^{-3} + [I^-]$$

Konsentrasi ion iodida dalam larutan $AgNO_3$ dapat dihitung dengan cara berikut

$$K_{sp} AgI = [Ag^+] [I^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$[I^-] \times 6,25 \times 10^{-3} \text{ M} = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$[I^-] = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{6,25 \times 10^3} = 1,3 \times 10^{-14} M$$

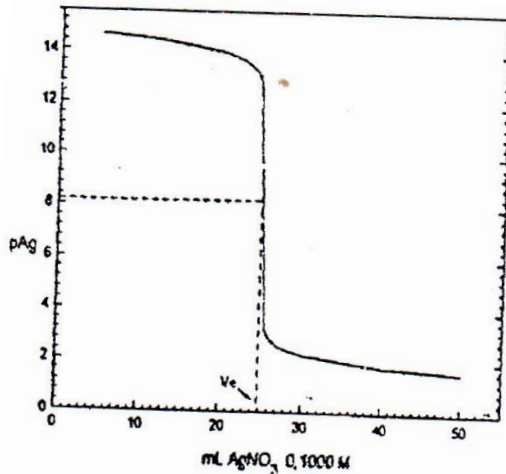
Karena $[I^-]$ yang berasal dari kelarutan endapan $AgI = 1,3 \times 10^{-14} M$ jauh lebih kecil dari $6,25 \times 10^{-3}$ maka

$$[Ag^+] \cong 6,25 \times 10^{-3} M$$

$$\begin{aligned} \text{Jadi } pAg &= -\log [Ag^+] \\ &= -\log (6,25 \times 10^{-3}) = 2,20 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{dan } pI &= -\log [I^-] \\ &= -\log (1,3 \times 10^{-14}) = 13,89 \end{aligned}$$

Bila harga-harga pAg diplot terhadap volume $AgNO_3$ maka diperoleh kurva titrasi NaI dengan $AgNO_3$ yang diperlihatkan dalam gambar 9.2



Gambar 9.2 Kurva Titrasi 50,00 mL NaI 0,0500 M dengan $AgNO_3$ 0,1000M

Dalam gambar 9.2 dapat dilihat bahwa titik ekuivalen terjadi pada volume AgNO_3 sama dengan 25,00 ml dan pAg sama dengan 8,04. Pada titik ekuivalen, penambahan sedikit AgNO_3 menyebabkan perubahan besar harga pAg

2) Kurva titrasi untuk campuran anion

Metode titrasi argentometri dapat juga digunakan untuk menentukan kadar ion-ion yang berada dalam campuran. Syarat utama titrasi argentometri untuk campuran ion adalah ion-ion tersebut harus membentuk endapan dengan ion perak yang kelarutannya berbeda. Sebagai contoh, ion iodida dan ion klorida membentuk endapan dengan ion perak. Endapan AgI dan AgCl masing-masing mempunyai harga K_{sp} sama dengan $8,3 \times 10^{-17}$ dan $1,8 \times 10^{-10}$. Senyawa AgI atau AgCl kah yang lebih dulu terbentuk bila kepada campuran ion iodida dan klorida ditambahkan larutan AgNO_3 ?. Masih ingatkah bahwa senyawa dengan harga K_{sp} lebih kecil akan mengendap lebih dulu?. Endapan AgCl tidak akan terbentuk sebelum semua ion iodida terendapkan sebagai AgI . Untuk lebih mengerti titrasi argentometri campuran, berikut akan ditunjukkan titrasi 50,00 mL campuran ion iodida 0,0500 M dan ion klorida 0,0800 M dengan larutan AgNO_3 0,1000M.

a) Sebelum titik ekuivalen pertama

Harga-harga pAg sebelum titik ekuivalen dihitung berdasarkan sisa konsentrasi ion iodida seperti pada bagian a.

b) Pada titik ekuivalen pertama

Pada titik ekuivalen pertama merupakan awal terbentuknya endapan AgCl. Setelah penambahan 25,00 mL larutan AgNO₃ endapan AgCl mulai terbentuk sehingga harga pAg dihitung berdasarkan ion klorida. Pada saat ini konsentrasi ion klorida dapat dihitung sebagai berikut:

$$[Cl^-] = \frac{50,00 \times 0,0800}{50,00 + 25,00} = 0,0533M$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp\ AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0533} = 3,41 \times 10^{-9}$$

$$pAg = -\log (3,41 \times 10^{-9}) = 8,47$$

c) Sebelum titik ekuivalen kedua

Penambahan larutan perak nitrat lebih lanjut menyebabkan penurunan konsentrasi ion klorida. Sebagai contoh, setelah ditambahkan 30,00 mL larutan AgNO₃

$$[Cl^-] = \frac{(50,00 \times 0,0800) + (50,00 \times 0,0500) - (30,00 \times 0,100)}{50,00 + 30,00} \\ = 0,0438M$$

Dua suku pertama dari pembilang menyatakan jumlah mmol ion klorida

dan ion iodida. Jumlah mmol ion iodida masih diikutsertakan dalam perhitungan ion klorida dikarenakan 3,00 mmol AgNO_3 meliputi AgNO_3 yang telah bereaksi sebelumnya dengan ion iodida.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp \text{ AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0438} = 4,16 \times 10^{-9} \text{ M}$$

d) Pada titik ekuivalen kedua

Titik ekuivalen kedua tercapai setelah penambahan 65,00 mL larutan AgNO_3 0,1000 M kepada campuran. Untuk titik ekuivalen harga pAg dihitung berdasarkan harga $K_{sp \text{ AgCl}}$. Karena semua ion klorida dan ion perak habis bereaksi.

$$K_{sp \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-10}$$

Karena $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ maka

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp \text{ AgCl}}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

$$\text{pAg} = -\log (1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$$

e) Setelah titik ekuivalen kedua

Setelah titik ekuivalen kedua, konsentrasi ion perak mulai bertambah sehingga harga pAg dihitung berdasarkan kelebihan AgNO_3 . Sebagai contoh, setelah penambahan 66,00 mL larutan AgNO_3 0,1000 M kepada 50,00 mL campuran ion iodida 0,0500 M dan ion klorida 0,0800 M.

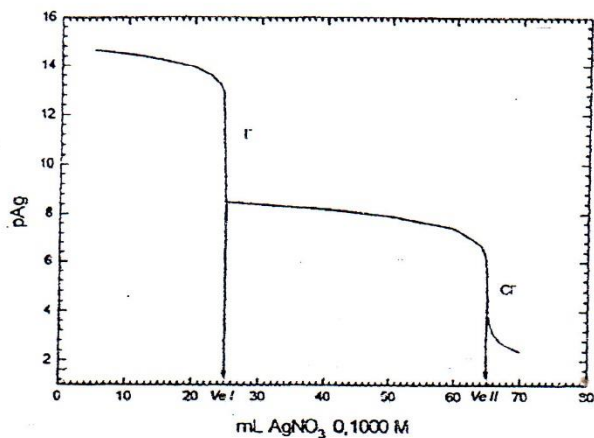
Konsentrasi ion perak dihitung sebagai berikut :

$$[Ag^+] = \frac{(66,00 \times 0,1000) - (50,00 \times 0,05) - (50,00 \times 0,08)}{50,00 + 66,00}$$

$$= 8,62 \times 10^{-4} M$$

$$pAg = -\log [Ag^+] = -\log (8,62 \times 10^{-4}) = 3,06$$

Bila harga-harga pAg yang diperoleh diplot sebagai penambahan volume $AgNO_3$ maka kurva titrasi argentometri campuran ion iodida dan ion klorida dapat dilihat dalam gambar 9.3



Gambar 9.3 . Kurva titrasi 50,00 mL campuran I- 0,0500 M dan Cl- 0,0800 M dengan $AgNO_3$ 0,1000 M

3. Penentuan Titik Akhir Titrasi Argentometri

Ketika melakukan titrasi asam-basa digunakan indikator untuk mendeteksi titik akhir titrasi asam-

basa. Demikian pula dengan titrasi argentometri, indikator harus digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi argentometri. Berbagai cara dapat digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi, yaitu cara potensiometri, cara turbidimetri, dan cara indikator.

Dikenal tiga metode penentuan titik akhir titrasi argentometri yaitu metode *Mohr*, metode *Volhard*, dan metoda Fajans. Metoda Mohr didasarkan pada pembentukan endapan yang berwarna. Pembentukan larutan senyawa kompleks berwarna merupakan dasar metode Volhard. Sedangkan metode Fajans didasarkan pada penyerapan indikator berwarna oleh endapan pada titik ekuivalen. Sebelum membahas ketiga metode tersebut secara rinci berikut akan dibahas lebih dahulu faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi.

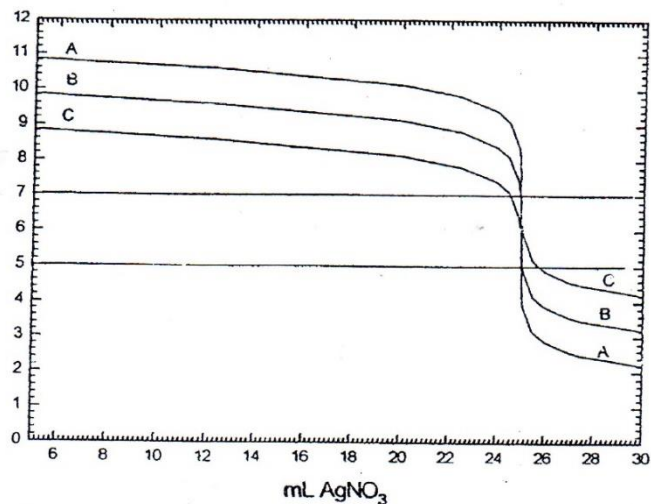
4. Faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi

Titik akhir titrasi akan mudah teramati bila penambahan sedikit titran menyebabkan perubahan besar pAg . Oleh karena itu perlu diperhatikan variabel-variabel yang dapat menyebabkan perubahan besar pAg .

1) Konsentrasi

Gambar 9.4 memperlihatkan pengaruh konsentrasi pada kurva titrasi $NaBr$ dengan $AgNO_3$. Kurva titrasi ini dibuat berdasarkan perhitungan yang diuraikan dalam bagian 2.

bila diperhatikan pada setiap kurva dalam Gambar 9.4 terlihat penurunan harga pAg yang tajam dekat titik ekuivalen. Akan tetapi rentang perubahan pAg dari ketiga kurva tersebut berbeda bergantung konsentrasi analit dan titran. Dengan konsentrasi NaBr 0,0500 M dan AgNO_3 0,1000M, harga pAg berkurang secara tajam dari pAg 8 hingga pAg 4.



Gambar 9.4. Pengaruh konsentrasi titran pada kurva titrasi :

- 50,00 mL NaBr 0,0500 M dengan AgNO_3 0,1000 M
- 50,00 mL NaBr 0,0050 M dengan AgNO_3 0,0100 M
- 50,00 mL NaBr 0,0050 M dengan AgNO_3 0,0010 M

Semakin kecil konsentrasi analit dan titran, semakin kecil pula rentang penurunan pAg dekat titik ekuivalen. Untuk NaBr 0,0050 M

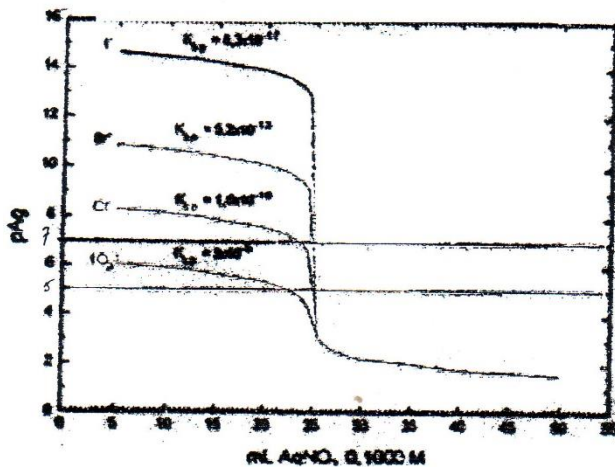
dengan AgNO_3 0,0100 M, harga pAg berkurang secara tajam dari pAg 7 hingga pAg 5 (lihat kurva B). Sedangkan untuk NaBr 0,0005 M dengan AgNO_3 0,0010M, harga pAg berkurang secara tajam dari pAg 6,2 hingga pAg 5,8 (lihat kurva C).

Apakah yang terjadi bila indikator berubah warna pada pAg 7 hingga pAg 5?. Untuk NaBr 0,0500 M dengan AgNO_3 0,1000 M, rentang pAg 7 - 5 tepat berimpit dengan titik ekuivalen yaitu pada penambahan 25,00 mL AgNO_3 (lihat gambar 9.4). Sedangkan untuk NaBr 0,0005 M dengan AgNO_3 0,0010 M, rentang pAg 7 - 5 dicapai pada penambahan 24,50 hingga 25,80 mL AgNO_3 . Dengan demikian semakin rendah konsentrasi analit dan titran maka semakin lambat terjadinya perubahan warna indikator. Dengan kata lain diperlukan lebih banyak volume titran sehingga kesalahan semakin besar dengan kecilnya konsentrasi NaBr dan AgNO_3 jadi konsentrasi NaBr 0,0500 M dengan AgNO_3 0,1000 M merupakan konsentrasi yang tepat untuk titrasi argentometri ion bromida.

2) Kelarutan

Gambar 9.5 memperlihatkan pengaruh harga K_{sp} endapan pada kurva titrasi argentometri. Kurva titrasi ini dihitung berdasarkan teknik perhitungan pAg yang diuraikan dalam bagian 2. dari gambar 9.5 terlihat bahwa semakin kecil harga K_{sp} , semakin besar rentang perubahan pAg dekat titik ekuivalen. Ion iodida

memberikan rentang perubahan pAg paling besar sedangkan ion iodat memberikan rentang perubahan pAg paling kecil. Untuk titrasi ion iodida rentang endapan maka semakin lambat tercapainya perubahan warna. Sedangkan untuk titrasi iodat, indikator yang berubah pada pAg 7 – 5 tidak cocok.



Gambar 9.5. Pengaruh K_{sp} pada kurva titrasi 50,00 mL larutan anion 0,0500 M dengan AgNO₃ 0,1000 M

5. Metoda Mohr

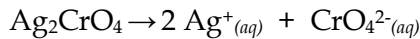
Dalam metoda ini ion kromat bertindak sebagai indikator yang banyak digunakan untuk titrasi argentometri ion klorida dan bromida. Titik akhir titrasi dalam metoda ini ditandai dengan terbentuknya endapan merah bata dari perak kromat, Ag₂CrO₄. Kelarutan perak kromat beberapa

kali lebih besar daripada kelarutan perak klorida. Akibatnya endapan perak terbentuk lebih dulu dari pada endapan perak kromat. Dengan mengatur konsentrasi ion kromat sebagai indikator, pembentukan perak kromat dapat ditangguhkan hingga semua ion klorida terendapkan sebagai perak klorida, atau hingga konsentrasi ion perak mencapai titik ekuivalen. Pada titik ekuivalen :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp \text{ AgCl}}}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

Konsentrasi ion kromat untuk memulai pengendapan perak kromat pada kondisi ini dapat dihitung dari harga K_{sp} perak kromat:

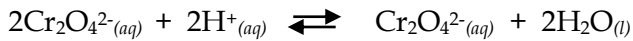


$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp \text{ AgCl } CrO_4}}{[Ag^+]^2} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{1,35 \times 10^{-5}} = 6 \times 10^{-3} M$$

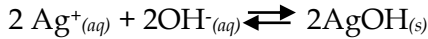
Secara prinsip, dengan konsentrasi ion kromat ini, warna merah perak kromat terbentuk dengan konsentrasi ion perak melebihi konsentrasi ekuivalen. Akan tetapi, pada kenyataannya, pendeteksian titik akhir sukar dilakukan dengan konsentrasi ion kromat $6 \times 10^{-3} M$ menutupi warna merah perak kromat. Secara eksperimen telah ditemukan bahwa konsentrasi optimum indikator adalah $2,5 \times 10^{-3} M$.

Selain konsentrasi, keasaman juga perlu diperhatikan dalam titrasi dengan metoda ini

karena kesetimbangan indikator kromat dipengaruhi keasaman :



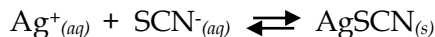
Ingat azas Le Chatelier, dengan menaikkan konsentrasi ion hidrogen, kesetimbangan bergeser ke arah kanan. Oleh karena perak dikromat lebih mudah larut dari pada perak kromat maka diperlukan konsentrasi ion perak yang lebih tinggi. Bila titrasi ini dilakukan dalam suasana basa kuat, ion perak akan mengendap sebagai oksidanya:



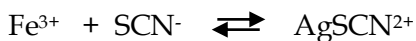
Jadi titrasi argentometri ion klorida harus dilakukan dalam suasana netral atau hampir netral (pH 7 hingga 10). Cara praktis untuk menjaga pH yang diinginkan adalah dengan menambahkan natrium bikarbonat atau boraks berlebih kepada larutan yang akan dititrasi. Metoda Mohr tidak dapat diterapkan untuk titrasi argentometri iodida karena kromat mengoksidasi iodida menjadi iodium.

6. Metoda Volhard

Metoda Volhard menggunakan larutan standar ion tiosianat untuk menitrasi ion perak :

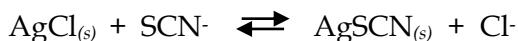


Ion besi (III) bertindak sebagai indikator yang menyebabkan larutan berwarna merah dengan sedikit kelebihan ion tiosianat :



Berbeda dengan metoda *Mohr*, metoda *Volhard* harus dilakukan dalam suasana asam untuk mencegah pengendapan besi (III) hidroksida.

Aplikasi metoda *volhard* yang sangat penting adalah penentuan ion halida secara tak langsung. Larutan standar perak nitrat berlebih ditambahkan kepada cuplikan, dan kelebihan ion perak ditentukan dengan cara titrasi-kembali dengan larutan standar tiosianat. Dibandingkan dengan perak halida lainnya, perak klorida lebih mudah larut dari pada perak tiosianat. Akibatnya, dalam penentuan ion klorida, reaksi berikut :



Terjadi ketika berakhirnya titrasi-kembali ion perak. Reaksi ini menyebabkan titik akhir titrasi sukar dicapai. Hal ini menyebabkan penggunaan ion tiosianat berlebih dan menyebabkan kesalahan analisis ion klorida. Kesalahan ini dapat diatasi dengan menyaring endapan perak klorida sebelum titrasi-kembali dilakukan. Cara lain untuk mengatasi kesalahan ini adalah dengan menambahkan zat organik, misalnya nitrobenzena, yang dapat menyelimuti endapan perak klorida sebelum titrasi kembali dilakukan.

7. Metoda Fajans

Yang bertindak sebagai indikator dalam metoda Fajans adalah suatu senyawa organik yang dapat diserap pada permukaan endapan yang terbentuk selama titrasi argentometri berlangsung. Oleh

karena itu, indikator ini dikenal sebagai indikator adsorpsi. Idealnya, penyerapan indikator terjadi dekat titik ekuivalen dan menyebabkan tidak hanya perubahan warna tapi juga pemindahan warna dari larutan kepada zat padat (atau sebaliknya). Contoh indikator adsorpsi adalah zat warna organik fluoresen terurai menjadi ion hidrogen dan ion fluorensat yang bermuatan negatif. Ion fluorensat menyebabkan larutan berwarna kuning-hijau. Juga ion fluorensat membentuk garam perak yang sangat berwarna.

Pada permulaan titrasi ion klorida dengan perak nitrat, partikel perak klorida yang membentuk koloid bermuatan negatif karena penyerapan ion klorida. Anion zat warna ditolak dari permukaan koloid oleh gaya elektrostatis. Setelah titik ekuivalen dicapai. Akan tetapi, partikel perak klorida menyerap ion-ion perak dan karena itu partikel koloid bermuatan positif. Anion fluorensat sekarang ditarik ke permukaan partikel koloid. Akibatnya terlihat warna merah perak fluorensat pada permukaan endapan. Proses penyerapan ini dapat-balik, zat warna dilepaskan dari permukaan endapan pada titrasi-kembali ion klorida.

Supaya penggunaan indikator-adsorpsi berhasil dengan baik maka endapan dan indikator harus memiliki sifat-sifat berikut :

- 1) Partikel endapan harus bersifat koloid untuk memaksimalkan penyerapan indikator.
- 2) Endapan harus menyerap secara kuat ionnya sendiri. Hal ini merupakan sifat endapan yang berbentuk koloid.

- 3) Indikator zat warna harus berikatan kuat dengan ion yang telah diserap. Umumnya, penyerapan seperti ini terjadi bila garam yang dibentuk oleh zat warna memiliki kelarutan rendah.
- 4) pH larutan harus dijaga agar indikator berada dalam bentuk ionnya. Oleh karena konstituen aktif kebanyakan indikator-indikator adsorpsi adalah ion, asam atau basa konjugasi, maka konsentrasi ion tersebut bergantung pada pH.

Titration menggunakan indikator-adsorpsi adalah cepat, tepat, dan *reliable* tetapi penggunaannya terbatas pada beberapa reaksi pengendapan yang endapan koloidnya cepat terbentuk. Sedangkan konsentrasi elektrolit yang tinggi harus dihindarkan karena elektrolit cenderung mengkoagulasi endapan, artinya menurunkan luas permukaan untuk terjadinya adsorpsi. Untuk mencegah terjadinya koagulasi endapan perak sekaligus mempertajam titik akhir titration dapat dilakukan dengan menambahkan beberapa mililiter larutan *dekstrin* 2% bebas klorida.

Keberhasilan penggunaan indikator adsorpsi oleh dua faktor utama, bentuk endapan dan ion indikator. Endapan harus diusahakan berbentuk koloid supaya luas permukaan menjadi lebih besar untuk melangsungkan penyerapan zat warna. Indikator harus diusahakan berbentuk anionnya karena endapan yang akan menyerap zat warna bermuatan positif.

8. Penerapan Titrasi Argentometri

Kadar atau konsentrasi ion klorida dalam air minum harus memenuhi persyaratan kesehatan yang dikeluarkan Departemen Kesehatan RI. Air minum yang baik harus mengandung ion klorida tidak lebih dari 250 ppm. Bila air minum mengandung ion klorida melebihi batas (> 250 ppm) maka selain air berasa asin juga akan menyebabkan karat pada pipa besi. Bagaimanakah kita dapat mengetahui bahwa air yang kita minum memenuhi syarat atau tidak?. Nah, titrasi argentometri berperan membantu dalam menganalisis kandungan ion klorida.

Beberapa hal penting yang akan dibahas meliputi pembuatan dan standarisasi larutan standar, beberapa contoh titrasi argentometri untuk analisis bahan alam. Selain itu, akan ditunjukkan bagaimana melakukan perhitungan dalam menentukan konsentrasi analit.

1) *Pembuatan larutan standar dan standarisasi*

Sebagaimana lazimnya titrasi, langkah awal kegiatan titrasi adalah mempersiapkan larutan standar dan melakukan standarisasi. Untuk titrasi argentometri dengan metoda *Mohr* atau *Fajans* diperlukan larutan standar AgNO_3 sedangkan dengan metode *Volhard* diperlukan larutan standar AgNO_3 dan KSCN .

- a) Pembuatan larutan standar perak nitrat 0,1 M dan kalium tiosianat 0,1 M

Larutan standar perak dapat dibuat dengan cara melarutkan 10,787 gr logam perak murni dalam asam nitrat pekat. Kemudian mengencerkannya dalam air hingga volumenya 1 L. Cara ini memerlukan lemari asam yang baik karena uapnya berbahaya. Selain itu, larutan perak nitrat yang dibuat dengan cara ini tidak dapat dilakukan dengan melarutkan 169,87 gr perak nitrat murni (99,9 %) dalam 1 L air. Larutan perak nitrat yang dibuat dengan cara kedua ini dapat langsung digunakan sebagai standar primer tetapi cara kedua ini jarang dilakukan karena perak nitrat murni terlalu mahal. Cara pembuatan larutan standar perak nitrat biasanya dilakukan dengan melarutkan sejumlah berat kristal perak nitrat teknis (katakan 169,87 gr) dalam 1 L air. Kemudian menstandarkan larutan perak standar perak nitrat melalui titrasi argentometri dengan larutan standar primer NaCl. Larutan standar perak nitrat harus disimpan di botol coklat karena perak nitrat dapat terurai oleh cahaya.

Pembuatan larutan standar kalium tiosianat 0,1M dapat dilakukan dengan menimbang 10,5 gram kalium tiosianat dan melarutkannya dalam air kemudian mengencerkannya hingga volume 1 L. Larutan standar kalium tiosianat harus

distandarkan terhadap larutan standar perak nitrat.

b) Standarisasi larutan perak nitrat 0,1 M

Larutan perak nitrat distandarkan terhadap standar primer natrium klorida, NaCl. Salah satu caranya adalah menimbang zat standar primer untuk tiap titrasi. Cara ini singkat tapi harus melakukan penimbangan setiap akan melakukan titrasi. Biasanya, untuk melakukan standarisasi dilakukan secara *duplo* artinya dilakukan dua kali titrasi untuk satu macam larutan standar sekunder. Standarisasi cara ini harus melakukan dua kali penimbangan zat standar primer.

Seandainya diinginkan volume AgNO_3 0,1M yang terpakai sekitar 25 mL, berapa gram NaCl murni (p.a) harus ditimbang?.

$$\text{Jumlah mmol AgNO}_3 = 0,1 \text{ mmol/mL} \times 25 \text{ mL} = 2,5 \text{ mmol}$$

Karena 1 mol AgNO_3 bereaksi dengan 1 mol NaCl maka jumlah AgNO_3 sama dengan jumlah mmol NaCl.

$$\text{Berat NaCl} = \text{jumlah mmol} \times \text{mMr}$$

Timbang NaCl sebanyak 0,1453 gr. Masukkan kristal NaCl yang telah ditimbang ke dalam labu erlenmeyer berukuran 250 mL dan larutkan dalam kurang lebih 25 mL air. Tambahkan ke

dalam larutan NaCl 3 tetes indikator K_2CrO_4 10%. Tambahkan larutan $AgNO_3$ dari buret perlahan-lahan sambil mengaduk labu erlenmeyer. Setiap penambahan larutan $AgNO_3$ warna merah terbentuk tapi segera menghilang. Pada penambahan $AgNO_3$ lebih lanjut, warna merah yang terbentuk lambat hilangnya. Ini menandakan titik akhir titrasi hampir tercapai. Terusakan penambahan setetes demi setetes larutan $AgNO_3$ hingga warna merah coklat tidak hilang lagi. Catat volume larutan $AgNO_3$ lakukan titrasi blanko, mengganti larutan NaCl dengan air murni dengan volume yang sama. Titrasi blanko dimaksudkan untuk menghilangkan kesalahan yang disebabkan oleh indikator.

c) Standarisasi larutan kalium tiosianat 0,1M

Pipet 25,00 mL larutan $AgNO_3$ yang telah distandarkan kedalam labu erlenmeyer 250 mL. Tambahkan kepadanya 5 mL larutan HNO_3 6 M dan 1 mL larutan amoniumferi sulfat 40%. Alirkan larutan kalium tiosianat dari buret. Pada permulaan endapan putih terbentuk kemudian warna merah coklat terbentuk dan hilang pada pengocokan. Terusakan penetesan larutan kalium tiosianat hingga warna merah coklat

tetap tak menghilang pada pengecokkan. Lakukan titrasi serupa dengan 25,00 mL larutan AgNO_3 yang lain. Lakukan titrasi blanko, mengganti larutan AgNO_3 dengan air murni dengan volume yang sama.

2) *Analisis ion klorida dalam air minum*

Ukur 100 mL air minum dengan gelas ukur dan pindahkan ke dalam labu erlenmeyer 250 mL. Atur pH menggunakan universal indikator hingga pH 7 - 10 larutan K_2CrO_4 10% aduk dengan baik. Kemudian, titrasi larutan dalam labu erlenmeyer dengan larutan standar AgNO_3 hingga terbentuk warna merah coklat yang tetap. Lakukan titrasi blanko.

3) *Analisis ion klorida dalam bahan makanan*

Timbang 5 gram bahan makanan dalam cawan platina atau nikel, tambahkan 20 mL larutan Na_2CO_3 5%, aduk dan uapkan diatas penangas sampai pekat kemudian pijarkan sampai diperoleh abu. Setelah dingin, tambahkan sedikit air panas ke dalam cawan berisi abu dan saring dengan kertas saring bebas abu kemudian cuci dengan air panas. Filtrat (cairan yang keluar dari corong) yang diperoleh disimpan dan disebut filtrat I. Kertas saring berisi endapan dipindahkan ke dalam cawan platina atau nikel dan dipijarkan

hingga menjadi abu. Abu yang diperoleh dilarutkan dalam HNO_3 (1:4) kemudian disaring dan dicuci, selanjutnya filtrat ini dicampur dengan filtrat I dan campuran filtrat ini disebut filtrat II. Filtrat II yang diperoleh direaksikan dengan AgNO_3 0,1 M berlebih (telah distandarkan) hingga semua ion Cl^- bereaksi membentuk AgCl . Setelah semua ion klorida terendapkan, tambahkan 5 mL nitrobenzena dan 1 mL larutan feri amonium sulfat 40%. Kemudian titrasi kelebihan AgNO_3 dengan larutan kalium tiosianat yang telah distandarkan hingga diperoleh warna coklat yang permanen. Catat volume kalium tiosianat yang digunakan. Hitung kadar klorida dalam bahan makanan.

4) *Penentuan campuran halida dengan indikator*

a) Campuran florida dan Iodida

Iodida dititrasi dengan larutan AgNO_3 0,1 menggunakan indikator adsorpsi di-iododimetilfluoresen. Sedangkan podida dan florida dititrasi dengan larutan AgNO_3 0,1 M menggunakan fluoresen. Perbedaan kedua titrasi menyatakan konsentrasi ion florida.

b) Campuran bromida dan podida.

Total bromida dan klorida ditentukan dengan titrasi dengan AgNO_3 0,1 M menggunakan indikator adsorpsi di-iododimetilfluoresen. Perbedaan kedua

titrasi menyatakan konsentrasi ion bromida.

C. Latihan

1. Jelaskan prinsip dalam metode Mohr, Volhard dan Fajans. Apakah perbedaan ke 3 metode tersebut?.
2. Suatu larutan yang mengandung 0,01 mol ion Cl^- dan 0,001 mol ion CrO_4^{2-} per liter, ditambah ion Ag^+ sedikit demi sedikit. Manakah yang lebih dahulu mengendap AgCl atau Ag_2CrO_4 ?.
 $K_{sp} \text{ AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$
 $K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,9 \times 10^{-12}$
3. Jelaskan faktor-faktor yang dapat mempengaruhi pendeteksian pada titik akhir titrasi dengan cara argentometri.
4. Sebutkan dua faktor utama dalam keberhasilan penggunaan indikator pada Metode Fajans

D. Tugas

1. 50 mL larutan NaCl 0,25 M dititrasi dengan 0,25 M larutan perak nitrat AgNO_3 , hitunglah konsentrasi Cl^- pada saat awal dan pada saat penambahan perak nitrat sebanyak 10 mL, 12,5 mL, 35 mL, 48,9 mL, 50 mL, dan 60 mL dan diketahui $K_{sp} \text{ AgCl} 1,56 \cdot 10^{-10}$. **Gambarkan kurva titrasinya.**
2. Seberat 1,0 g sampel garam dilarutkan dalam air sampai 100,0 mL. Sebanyak 10,0 mL larutan tersebut dititrasi dengan larutan baku AgNO_3 0,1100 N dengan cara Mohr. Untuk larutan sampel membutuhkan pentiter 9,60 mL sedangkan untuk

blanko 0,10 mL . jika Mr. NaCl = 58,5 **tentukan kadar NaCl** dalam sampel garam tersebut dalam % b/b.

3. Suatu larutan mengandung garan - garam $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ masing-masing dengan konsentrasi 0,01 M. kedalam larutan ini ditambahkan NaOH padat sehingga didapatkan pH larutan adalah 8. Jika K_{sp} hidroksida dari :
- a. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 = 2,8 \times 10^{-16}$
 - b. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = 4,5 \times 10^{-14}$
 - c. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 4,5 \times 10^{-17}$

E. Rangkuman

Umumnya titrasi pengendapan terjadi pada reaksi-reaksi antara kation Ag^+ dengan anion-anion halida, tiosianat dan sianida. Pereaksi pengendap yang banyak digunakan dalam titrasi pengendapan adalah perak nitrat. Setiap reaksi pengendapan yang berlangsung cepat dan tersedianya indikator merupakan dasar titrasi pengendapan.

Metode titrasi argentometri dapat juga digunakan untuk menentukan kadar ion-ion yang berada dalam campuran. Syarat utama titrasi argentometri untuk campuran ion adalah ion-ion tersebut harus membentuk endapan dengan ion perak yang kelarutannya berbeda.

Dalam penentuan titik akhir titrasi argentometri dikenal tiga metode yaitu metode Mohr, metode Volhard, dan metoda Fajans. Metoda Mohr didasarkan pada pembentukan endapan yang berwarna. Pembentukan larutan senyawa kompleks berwarna merupakan dasar

metode Volhard. Sedangkan metode Fajans didasarkan pada penyerapan indikator berwarna oleh endapan pada titik ekuivalen. Titik akhir titrasi akan mudah teramati bila penambahan sedikit titran menyebabkan perubahan besar pAg . Oleh karena itu perlu diperhatikan variabel-variabel yang dapat menyebabkan perubahan besar pAg .

Bab 10

Titrasi Pembentukan Kompleks

Bab ini akan membahas tentang konsep dasar analisis titrasi pembentukan kompleks yang merupakan penjabaran lebih lanjut untuk analisis volumetri yang dibahas dalam Bab 6. Dalam bab ini juga akan dibahas secara terperinci tentang kestabilan kompleks, titrasi yang melibatkan ligan monodentate, dan titrasi dengan ligan polidentat. Selain itu juga dibahas kurva titrasi kompleksometri, serta teknik dan kegunaan titrasi dengan EDTA.

A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa dapat memahami konsep dan prinsip dasar dalam analisis kuantitatif secara kompleksometri.

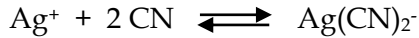
B. Materi

1. Pendahuluan

Salah satu jenis reaksi kimia yang dapat digunakan sebagai dasar dalam penentuan secara titrimetri adalah pembentukan suatu zat yang dikenal sebagai senyawa kompleks, yang mempunyai sifat larut dengan baik tetapi hanya sedikit terdisosiasi. Ion logam dapat menerima pasangan elektron dari gugus donor elektron membentuk senyawa koordinasi atau ion kompleks. Ion logam dalam kompleks tersebut dinamakan *atom pusat* sedangkan zat yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan atom pusat ini disebut *ligan*, dan gugus

yang terikat pada atom pusat disebut *bilangan koordinasi*.

Contoh :



Dalam kompleks $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ini, perak merupakan atom pusat dengan bilangan koordinasi dua sianida adalah ligannya. Beberapa contoh kompleks yang khas dapat dilihat pada tabel 10.1

Tabel 10.1 Beberapa Kompleks yang khas

Ion Logam	Ligan	Kompleks	Nama Kompleks	Bilangan Koordinasi Logam
Ag^+	NH_3	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	Diamin argentat (I)	2
Cu^{2+}	NH_3	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Tetramin kuprat (II)	4
Fe^{3+}	CN^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Heksasiano ferat (III)	6
Ni^{2+}	CN^-	$\text{Ni}(\text{CN})_4$	Tetra siano nikelat (II)	4
Cr^{3+}	CN^-	$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	Heksa siano kromat (III)	6

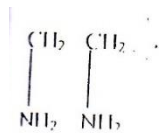
Molekul atau ion yang berfungsi sebagai ligan pada umumnya mempunyai atom elektronegatif seperti nitrogen, oksigen atau halogen. Ligan dalam senyawa kompleks adalah suatu atom atau gugus yang mempunyai satu atau lebih pasangan elektron bebas. Molekul air, amoniak, ion klorida dan ion sianida merupakan contoh dari ligan yang

sederhana yang membentuk kompleks dengan banyak ion logam.

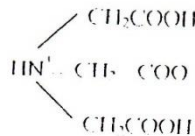
Ligan yang sanggup membentuk hanya satu ikatan koordinasi dengan ion logam disebut ligan unidentat contohnya air, amoniak, dan ion sianida.

Jika ligan mempunyai dua tempat yang tersedia untuk ikatan disebut ligan bidentat. Sebagai contoh etilen diamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, tiga ikatan disebut terdentat, dan kuadri dentat untuk ligan yang mempunyai empat tempat untuk ikatan.

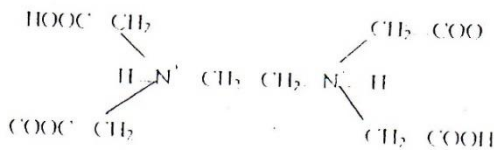
Ligan yang mempunyai lebih dari satu tempat untuk ikatan secara umum disebut ligan polidentat atau ligan multi dentat. Beberapa macam ligan multi dentat tertera di bawah ini :



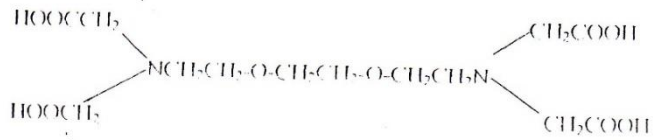
etilen diamin



asam nitilotriasetat
NITA(nitilotriacetic acid)



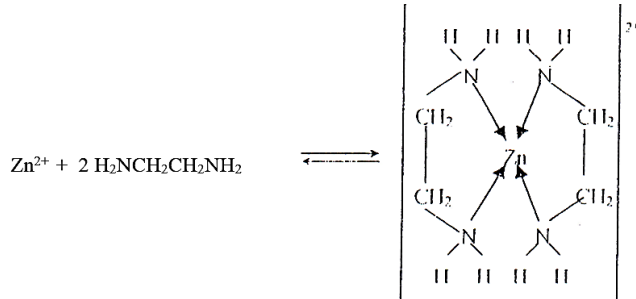
asam etilendiimin tetra asetat
EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)



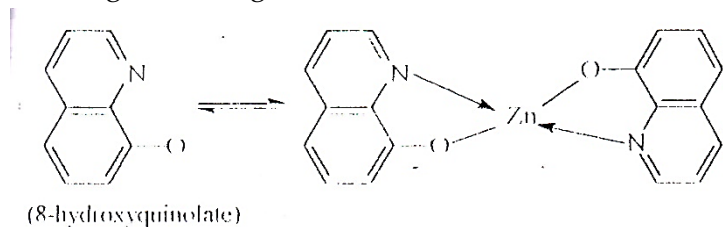
EGTA

Ethylene glycol bis(a-aminoethyl eter)-N,N'-tetraacetic acid

Ligan multidentat dapat membentuk senyawa kompleks yang menjepit ion logam, dan senyawa yang dihasilkan senyawa sepi (kelat).



Sepit tersebut diatas, tetap bermuatan $2+$ karena ligannya merupakan molekul netral. Bentuk reaksi sepi yang lain dapat menghasilkan penetralan muatan logam oleh ligan.



Analisis volumetri yang melibatkan pembentukan kompleks yang larut pada reaksi antara titrat dengan titran disebut titrasi pembentukan kompleks atau kompleksometri.

2. Kestabilan Kompleks

Kestabilan suatu senyawa atau ion kompleks dinyatakan oleh tetapan kestabilannya. Jika suatu ion logam M^{2+} membentuk kompleks dengan ligan L maka terbentuk kompleks ML^{n+} melalui persamaan reaksi :



Tetapan kesetimbangan kompleks (K_{stabil}) atau tetapan pembentukan kompleks (K_f) tersebut adalah

$$K_{\text{stab}} = K_f = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]}$$

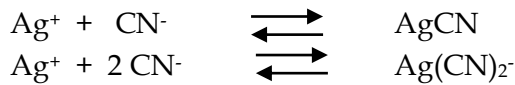
Makin besar harga K_f , makin stabil kompleks yang terbentuk

3. Titrasi yang melibatkan ligan monodentat

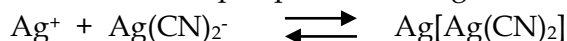
Untuk titrasi ion-ion logam, ligan unidentat atau monodentat jarang digunakan tetapi ada beberapa contoh titrasi yang penting antara lain titrasi menurut metoda *Liebig* dan titrasi ion klorida oleh ion merkuri (II).

1) Titrasi sianida dengan ion perak (Metoda *Liebig*)

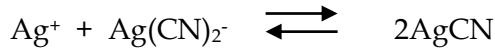
Titrasi sianida dengan larutan perak merupakan suatu metode yang pertama kali dikembangkan oleh *Liebig*. Bila kedalam larutan yang mengandung sianida ditambahkan larutan perak nitrat, maka pertama-tama akan timbul endapan putih dari perak sianida yang akan melarut kembali membentuk kompleks disiano argentat.



Setelah reaksi di atas terjadi dengan sempurna, pada penambahan perak nitrat selanjutnya akan terbentuk endapan perak sianoargentat.

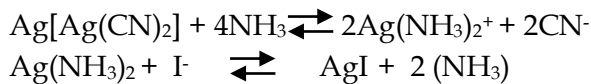


atau



Terjadinya kekeruhan atau endapan tersebut dapat merupakan indikasi bahwa titrasi sudah berakhir (titik akhir titrasi, TA)

Dengan mengadakan modifikasi terhadap metoda *Liebig*, yang dikenal sebagai metoda *Liebig-Deniges*. Pada metoda *Liebig-Deniges* ini digunakan ion iodida (KI 0,01) sebagai indikator dan ditambahkan larutan amonia (0,2 M) untuk melarutkan perak-perak sianida. Ion iodida dan larutan amonia ditambahkan sebelum titrasi dimulai



Terbentuknya endapan perak iodide (kekeruhan) menunjukkan titik akhir titrasi.

2) Titrasi ion klorida dengan ion merkuri (II)

Ion merkuri (II) dengan beberapa anion seperti klorida, bromida, sianida dan tiosianat dapat membentuk garam yang sedikit mengion. Reaksi antara ion klorida dan ion merkuri (II) dapat ditulis sebagai berikut :



Dua kompleks yang terakhir pada pembentukan HgCl_4^- jauh kurang stabil bila dibandingkan dengan dua kompleks yang pertama. Jadi dalam titrasi suatu larutan klorida dengan suatu garam merkuri (II) terionisasi misalnya merkuri (II) nitrat, terdapat penurunan pHg ($\text{pHg} = -\log [\text{Hg}^{2+}]$) yang mendadak bila pembentukan HgCl_2 pada hakekatnya lengkap.

Pada titrasi ion klorida dengan ion merkuri (II) ini digunakan larutan natrium nitroprusida, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ sebagai indikator yang akan membentuk endapan putih merkuri (II) nitroprusida. Titik akhir titrasi ditandai dengan terbentuknya kekeruhan putih.

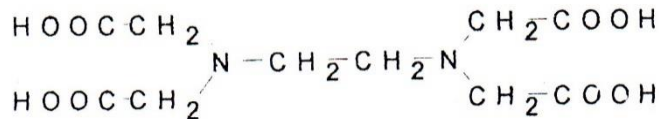
Selain natrium nitroprusida dapat juga digunakan difenil karbazida (tidak berwarna) dan difenil karbazida (jingga) sebagai indikator yang akan membentuk kompleks merkuri (II) yang berwarna ungu tua. Pada penggunaan kedua indikator ini perlu pengendalian pH larutan yang akan dititrasi.

4. Titrasi dengan ligan polidentat

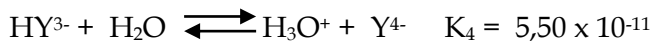
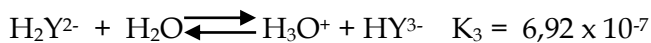
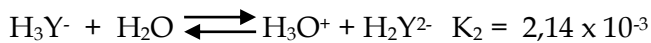
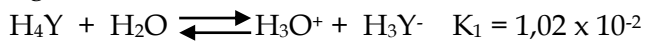
Ion logam dengan beberapa ligan polidentat dapat membentuk kompleks yang larut dalam air. Berbeda dengan ligan monodentat yang dapat bereaksi dalam beberapa tahap, ligan polidentat ini bereaksi hanya dalam satu tahap pada pembentukan kompleks. Selain itu reaksinya pun sederhana yaitu membentuk kompleks 1:1. Telah dikenal berbagai ligan polidentat tetapi yang akan

dibicarakan adalah titrasi ion logam dengan ligan asam etilendiamin tetra asetat (EDTA)

EDTA adalah kependekkan dari ethylendiamine-tetraacetic acid yang mempunyai struktur molekul berikut :



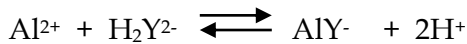
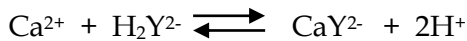
Molekul EDTA mempunyai enam posisi untuk berikatan denga ion logam yaitu empat gugus karboksil dan dua gugus amin. Jadi EDTA adalah heksadentat. Beberapa gugus EDTA sering disingkat H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , dan Y^{4-} , H_4Y menyatakan EDTA sebagai asam bebasnya. Asam H_4Y ini dalam air terionisasi melalui tahapan sebagai berikut:



Ion-ion mana terdapat dalam larutan, tergantung pH larutan. Spesi Y^{4-} terdapat dalam larutan dengan $\text{pH} > 10$.

EDTA dalam bentuk asam sukar larut dalam air, oleh karena itu pada umumnya digunakan garam natriumnya yaitu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ yang larut dengan baik dalam air. Nama dagang dari garam dinatrium EDTA yaitu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adalah trion B,

Complexone III atau Titrilex III. Selama titrasi ion logam dengan $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ selalu terjadi ion hidrogen, contoh :

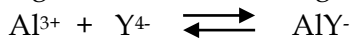
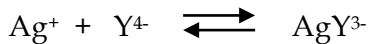


Reaksi-reaksi tersebut secara umum ditulis

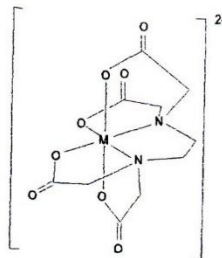


Oleh karena selama titrasi terbentuk ion H^+ maka untuk mencegah perubahan pH digunakan larutan buffer.

Larutan EDTA sangat penting sebagai titran karena EDTA bergabung digunakan dengan ion logam dengan perbandingan 1:1 tanpa memperdulikan muatan kation. Contoh:

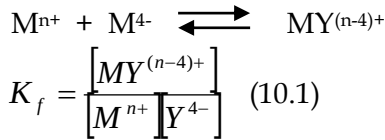


EDTA adalah pereaksi yang sangat baik karena membentuk kelat dengan semua kation dan kelat ini cukup stabil. Bentuk ion kompleks EDTA dengan ion logam bervalensi dua diperhatikan dalam Gambar 10.1.



Gambar 10.1 Struktur kelat Logam-EDTA

Tetapan tersebut berhubungan dengan kesetimbangan yang melibatkan ion Y^{4-} dengan ion logam :



Derajat disosiasi EDTA, α_4 , dinyatakan sebagai

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_y}$$

C_y adalah konsentrasi EDTA total atau

$$C_y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Oleh karena $[Y^{4-}] = \alpha_4 C_y$ maka persamaan (1) dapat disusun kembali sebagai berikut :

$$K_f = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 C_y}$$

$$K_f \cdot \alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_y}$$

$$K_f \cdot \alpha_4 = K_{ef}$$

K_{ef} adalah tetapan pembentukan efektif, yaitu besarnya bergantung pada pH dan harga α . Tetapan pembentukan efektif sering juga disebut tetapan pembentukan kondisional.

α_4 dapat diturunkan sebagai berikut :

$$C_y = [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$: \quad C_y = [H_4Y] + \frac{K_1[H_4Y]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_4Y]}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[H_4Y]}{[H^+]^3} + \frac{K_1K_2K_3K_4[H_4Y]}{[H^+]^4}$$

$$C_y = [H_4Y] + \frac{K_1[H_4Y]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_4Y]}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[H_4Y]}{[H^+]^3} + \frac{K_1K_2K_3K_4[H_4Y]}{[H^+]^4}$$

$$C_Y = [H_4Y] + \frac{K_1[H_4Y]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_4Y]}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[H_4Y]}{[H^+]^3} + \frac{K_2K_3K_4[H_3Y^-]}{[H^+]^3}$$

$$C_Y = [H_4Y] + \frac{K_1[H_4Y]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_4Y]}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[H_4Y]}{[H^+]^3} + \frac{K_1K_2K_3K_4[H_4Y]}{[H^+]^4}$$

$$C_Y = [H_4Y] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3} + \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4} \right)$$

$$C_Y = [H_4Y] \left(\frac{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4} \right)$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y}$$

$$\alpha_4 = \frac{\frac{K_1K_2K_3K_4[H_4Y]}{[H^+]^4}}{[H_4Y] \left(\frac{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4} \right)}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4} \quad (11.2)$$

Dengan cara serupa harga-harga α_0 , α_1 , α_2 dan α_3 diturunkan

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]^3}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[H^+]^2}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1K_2K_3[H^+]}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_1 + [H^+]^2K_1K_2 + [H^+]K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4}$$

Contoh : hitung α_0 dan persen mol Y^{4-} dalam larutan EDTA yang dibuffer pada pH 10,20

$$[H^+] = \text{antilog}(-10,20) = 6,3 \times 10^{-11}$$

Harga pembilang persamaan (2) dapat dihitung sebagai berikut :

$$[H^+]^4 = (6,3 \times 10^{-11})^4 = 1,58 \times 10^{-41}$$

$$K_1[H^+]^3 = (1,2 \times 10^{-2})(6,3 \times 10^{-11})^3 = 2,56 \times 10^{-33}$$

$$K_1K_2[H^+]^2 = (2,18 \times 10^{-5})(6,3 \times 10^{-11})^2 = 8,68 \times 10^{-26}$$

$$K_1K_2K_3[H^+] = (1,51 \times 10^{-11})(6,3 \times 10^{-11}) = 9,53 \times 10^{-22}$$

$$K_1K_2K_3K_4 = 8,31 \times 10^{-22}$$

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] +$$

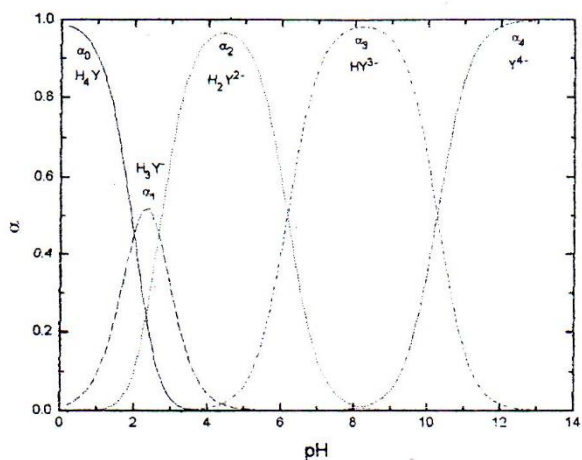
$$K_1K_2K_3K_4 = 1,78 \times 10^{-21}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3 K_1 + [H^+]^2 K_1K_2K_3 + K_1K_2K_3K_4}$$

$$= \frac{8,31 \times 10^{-22}}{1,78 \times 10^{-21}} = 0,47$$

$$\% \text{ mol } Y^{4-} = 0,47 \times 100\% = 47\%$$

Harga pH larutan mempunyai peran penting dalam menentukan harga α . Pengaruh pH terhadap harga α diperlihatkan dalam Gambar 10.2



Gambar 10.2. Disosiasi EDTA sebagai fungsi pH

Tabel 10.2. Tetapan pembentukan kompleks logam-EDTA

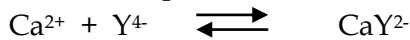
Ion logam	Log K_f	Ion logam	Log K_f	Ion logam	Log K_f
Li^+	2,79	Mn^{3+}	25,3	Ce^{3+}	15,98
Na^+	1,66	Fe^{3+}	25,1	Pr^{3+}	16,40
K^+	0,8	Co^{3+}	41,4	Nd^{3+}	16,61
Be^{2+}	9,2	Zr^{4+}	29,5	Pm^{3+}	17,0
Mg^{2+}	8,79	Hf^{4+}	29,5	Sm^{3+}	17,14
Ca^{2+}	10,69	VO^{2+}	18,8	Eu^{3+}	17,35
Sr^{2+}	8,73	VO_2^{2+}	15,55	Gd^{3+}	17,37
Ba^{2+}	7,86	Ag^+	7,32	Tb^{3+}	17,93
Ra^{2+}	7,1	Tl^+	6,54	Dy^{3+}	18,30
Sc^{3+}	23,1	Pd^{2+}	18,5	Ho^{3+}	18,62
Y^{3+}	18,09	Cr^{3+}	23,4	Er^{3+}	18,85
La^{3+}	15,50	Bi^{3+}	27,8	Tm^{3+}	19,32
V^{2+}	12,7	Zn^{2+}	16,50	Yb^{3+}	19,51
Cr^{2+}	13,6	Cd^{2+}	16,46	Lu^{3+}	19,83
Mn^{2+}	13,87	Hg^{2+}	21,7	Am^{3+}	17,8
Fe^{2+}	14,32	Sn^{2+}	18,3	Cm^{3+}	18,1
Co^{2+}	16,31	Pb^{2+}	18,04	Bk^{3+}	18,5
Ni^{2+}	18,62	Al^{3+}	16,3	Cf^{3+}	18,7
Cu^{2+}	18,80	Ga^{3+}	20,3	Th^{4+}	23,2
Ti^{3+}	21,3	In^{3+}	25,0	U^{4+}	25,8
V^{3+}	26,0	Tl^{3+}	37,8	Np^{4+}	24,6

5. Kurva Titrasi Kompleksometri

Kurva titrasi kompleksometri merupakan hubungan antara $-\log$ konsentrasi ion logam, $-\log[M^{n+}]$, sebagai fungsi volume titran dalam hal ini larutan EDTA. Untuk dapat membuat kurva titrasi kompleksometri terlebih dahulu harus dilakukan perhitungan konsentrasi ion logam. Perhitungan konsentrasi ion logam dibedakan atas empat daerah kurva titrasi yaitu sebelum penambahan titran, sebelum titik ekuivalen, dan setelah titik ekuivalen.

1) Penurunan kurva titrasi

Sebagai *contoh* akan ditunjukkan titrasi ion kalsium dengan EDTA. 25,00 mL larutan Ca^{2+} 0,0100 M dititrasi dengan larutan EDTA 0,0100 M pada buffer pH 10,0. Titrasi ini didasarkan pada reaksi :



$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$K'_{ef} = K_f \alpha_4 = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

Berdasarkan harga K_f untuk CaY^{2-} pada tabel 10.2 dan harga α_4 yang dihitung berdasarkan contoh pada bagian 4 maka :

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} = 5 \times 10^{10} \times 0,35 = 1,75 \times 10^{10}$$

Rumusan ini akan dipergunakan untuk menurunkan kurva titrasi kompleksometri.

2) *Sebelum penambahan titran*

Pada saat ini konsentrasi ion Ca^{2+} belum dipengaruhi EDTA sehingga konsentrasi Ca^{2+} dihitung sebagai berikut:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}] = -\log (1 \times 10^{-2}) = 2,00$$

3) *Sebelum titik ekivalen*

Sebelum titik ekivalen tercapai, konsentrasi Ca^{2+} sama dengan kelebihan Ca^{2+} yang belum tertitrasikan ditambah Ca^{2+} yang berasal dari disosiasi kompleks yang jumlahnya sama dengan C_Y . Pada saat ini harga C_Y relatif kecil dibandingkan dengan Ca^{2+} yang belum tertitrasikan sehingga diabaikan. Sebagai contoh 10,00 mL EDTA telah ditambahkan.

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{(25,00\text{mL} \times 0,0100\text{M}) - (10,00\text{mL} \times 0,0100\text{M})}{25,00\text{mL} + 10,00\text{mL}}$$
$$= 4,30 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log 4,3 \times 10^{-3} = 2,37$$

4) *Pada titik ekuivalen*

Pada saat ini Ca^{2+} habis bereaksi membentuk CaY^{2-} sehingga konsentrasi Ca^{2+} dihitung dari disosiasi CaY^{2-} .

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{25,00\text{mL} \times 0,0100\text{M}}{25,00\text{mL} + 25,00\text{mL}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Konsentrasi Ca^{2+} dihitung berdasarkan persamaan (3) karena $[\text{Ca}^{2+}] = C_Y$ maka

$$\frac{0,005}{[Ca^{2+}]^2} = 1,75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0,005}{1,75 \times 10^{10}}} = 5,34 \times 10^{-7} M$$

$$pCa = -\log 5,34 \times 10^{-7} = 6,27$$

5) Setelah titik ekuivalen

Pada saat ini terdapat kelebihan EDTA sehingga konsentrasi masih dihitung berdasarkan persamaan (3) dengan asumsi $[Ca^{2+}]$ tidak sama dengan C_Y . Sebagai contoh, 30,00 mL EDTA telah ditambahkan.

$$[CaY^{2-}] = \frac{25,00mL \times 0,0100M}{55,00mL} = 4,5 \times 10^{-3} M$$

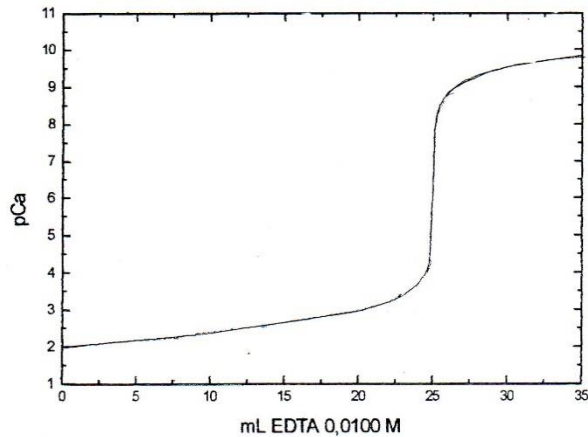
$$C_Y = \frac{30,00mL \times 0,0100M - 25,00mL \times 0,0100M}{55,00mL}$$

$$\frac{4,5 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 9,1 \times 10^{-4}} = 1,75 \times 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{4,5 \times 10^{-3}}{9,1 \times 10^{-4} \times 1,75 \times 10^{10}} = 2,8 \times 10^{-10} M$$

$$pCa = -\log = 9,54$$

Bila data-data pCa yang telah dihitung di plot dalam grafik maka akan diperoleh kurva titrasi kompleksometri yang diperlihatkan dalam Gambar 10.3. Seperti dengan titrasi asam-basa dalam argentometri, pada volume ekuivalen (25,00 mL) terjadi lonjakan harga pCa yang sangat besar.



Gambar 10.3 Kurva titrasi 25,00 mL Ca^{2+} 0,0100 M dengan larutan EDTA 0,0100 M pada pH 10,00

6. Faktor-faktor yang mempengaruhi kurva titrasi

1) pH Larutan

Pada bagian 4 telah dituliskan bahwa harga derajat disosiasi EDTA, α_4 , bergantung pada pH larutan seperti pada seperti pada Tabel 10.3. Harga α_4 pada berbagai pH dihitung berdasarkan rumusan yang telah diuraikan pada bagian 4. Dari tabel 10.3 terlihat bahwa semakin besar harga pH maka harga α_4 pun semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar harga pH semakin besar pula konsentrasi Y^{4-} dalam larutan.

Bila titrasi dilakukan pada berbagai harga pH dan dihitung harga pCa-nya seperti pada bagian diatas maka harga-harga tersebut dapat diperlihatkan pada Ttabel 10.4

Tabel 10.3 Pengaruh pH terhadap harga α_4

pH	α_4
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$
3,0	$2,5 \times 10^{-11}$
4,0	$3,6 \times 10^{-9}$
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$
6,0	$2,2 \times 10^{-5}$
7,0	$4,8 \times 10^{-4}$
8,0	$5,4 \times 10^{-3}$
9,0	0,052
10,0	0,35
11,0	0,85
12,0	0,98

Tabel 10.4 Harga pCa dari titrasi 25,00 mL Ca^{2+} 0,01 M dengan EDTA 0,01 M pada berbagai harga pH

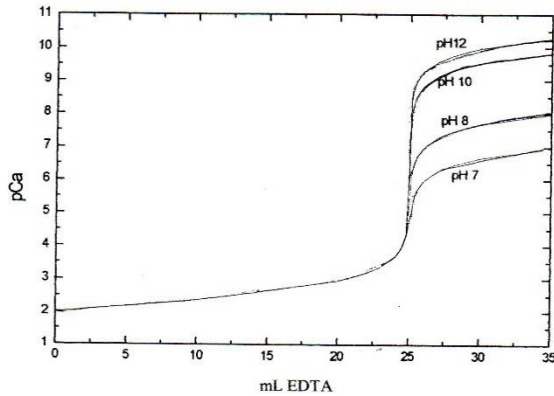
Vol EDTA (mL)	pH 7	pH 8	pH 10	pH 1
0,00	2,00	2,00	2,00	2,00
10,00	2,37	2,37	2,37	2,37
20,00	2,95	2,95	2,95	2,95
22,00	3,19	3,19	3,19	3,19
23,00	3,38	3,38	3,38	3,38
24,00	3,38	3,38	3,38	3,38

Vol EDTA (mL)	pH 7	pH 8	pH 10	pH 1
24,50	4,00	4,00	4,00	4,00
24,75	4,30	4,30	4,30	4,30
25,00	4,84	5,35	6,27	6,50
25,10	4,98	6,00	7,85	8,29
25,20	5,28	6,30	8,15	8,59
25,25	5,38	6,40	8,24	8,69
25,40	5,59	6,60	8,45	8,89
25,50	5,68	6,70	8,54	8,99
25,75	5,86	6,88	8,72	9,17
26,00	5,98	7,00	8,85	9,29
27,00	6,28	7,30	9,15	9,29
28,00	6,46	7,48	9,32	9,77
29,00	6,59	7,60	9,45	9,89
30,00	6,68	7,70	9,54	9,99
35,00	6,98	8,00	9,85	10,29

Bila data-data pCa pada berbagai pH dari tabel 10.4 diplot maka diperoleh kurva titrasi kompleksometri yang diperlihatkan dalam Gambar 10.4.

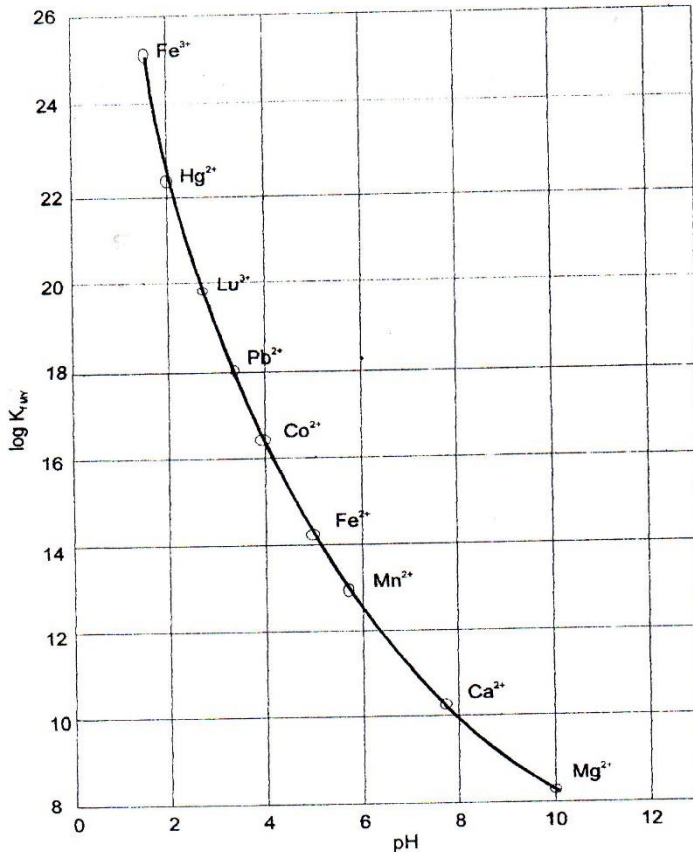
Dari gambar 10.4 terlihat bahwa pH tidak berpengaruh terhadap harga pCa hingga titrasi mencapai titik ekuivalen. Pada daerah titik ekuivalen terjadi lonjakan harga pCa yang sangat besar dan bergantung pada pH larutan. Semakin besar harga pH semakin besar pula lonjakan

harga pCa. Hal ini disebabkan bertambahnya konsentrasi Y^{4-} dalam larutan pada pH tinggi.



Gambar 10.4 Kurva titrasi 25,00 mL larutan Ca^{2+} 0,0100 M dengan larutan EDTA 0,0100 M pada berbagai pH

Dalam titrasi kompleksometri, kita menginginkan lonjakan harga pCa yang besar pada daerah titik ekuivalen. Dengan lonjakan harga pCa yang besar pada daerah titik ekuivalen berarti titik ekuivalen semakin tajam. Berapakah pH minimum untuk titrasi kompleksometri?. Gambar 10.5 memperlihatkan harga pH minimum untuk titrasi kompleksometri berbagai ion logam.

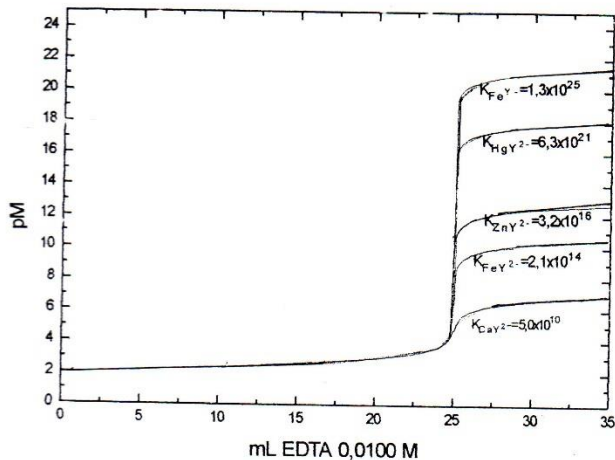


Gambar 10.5 pH minimum untuk titrasi kimpleksometri berbagai ion logam (Sumber data : Skoog D.A., West D.M., Hiller F.J. (1988). **Fundamental of Analytical Chemistry**. New York : Saunders College Publishing. p 268)

2) Harga K_f

Gambar 10.6 memperlihatkan pengaruh harga K_f terhadap harga pM pada pH 7. Sebelum titik ekuivalen semua ion logam mempunyai harga pM yang sama karena semua ion logam mempunyai

konsentrasi yang sama sedangkan harga K_f belum berpengaruh pada saat ini. Ketika titik ekuivalen tercapai, harga K_f mulai berperan mempengaruhi harga pM.



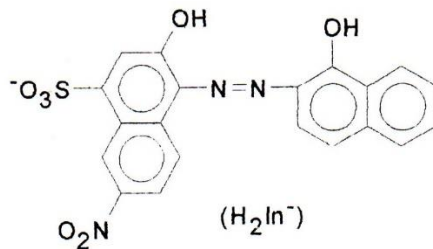
**Gambar 10.6 Kurva titrasi kompleksometri
25,00 mL ion logam 0,0100 M pada pH 7**

Semakin besar harga K_f semakin besar pula lonjakkan harga pM pada titik ekuivalen. Walaupun pada pH rendah, ion Fe^{3+} memberikan lonjakkan pFe yang paling besar karena FeY^{2-} mempunyai harga K_f yang paling besar dibandingkan dengan ion kompleks lain dalam gambar 10.6

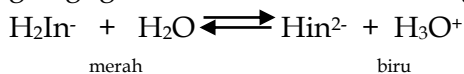
3) Indikator ion logam

Indikator ion logam adalah suatu zat warna organik yang membentuk kelat berwarna dengan ion logam pada rentang pM. Beberapa kriteria yang perlu dijadikan acuan dalam

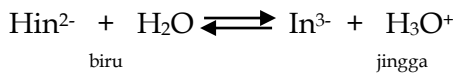
memilih indikator ion logam antara lain: ikatan zat warna dengan ion logam harus lebih pernah daripada ikatan ion logam dengan EDTA dan perubahan warna harus mudah diamati mata. Kebanyakan indikator ion logam mengandung gugus fungsi azo. Salah satu indikator ion logam yang paling banyak digunakan adalah *eriochrome black T* (EBT) yang mempunyai struktur molekul berikut :



Proton dari gugus sulfonat terdisosiasi sempurna dalam air sedangkan proton-proton yang berasal dari gugus-gugus fenolat terdisosiasi sebagian.



$$K_1 = 5 \times 10^{-7}$$



$$K_2 = 2,8 \times 10^{-12}$$

asam dan basa konjugasinya mempunyai warna yang berbeda. Perubahan warna EBT bergantung pada pH larutan. Pada pH berapakah EBT berwarna biru dan merah?.

$$K_1 = \frac{[HIn^{2-}][H_3O^+]}{[HIn^-]} \quad K_2 = \frac{[In^{3-}][H_3O^+]}{[HIn^{2-}]}$$

Larutan akan berwarna biru bila $[Hin^{2+}]$ sepuluh kali $[Hin^-]$. Maka

$$10 \times [H_3O^+] = 5 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = \frac{5 \times 10^{-7}}{10} = 5 \times 10^{-8}$$

$$pH = 7,3$$

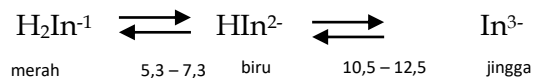
Larutan akan berwarna jingga bila $[In^{3-}]$ sepuluh kali $[Hin^{2-}]$. Dengan cara serupa diperoleh

$$10 \times [H_3O^+] = 2,8 \times 10^{-12}$$

$$[H_3O^+] = \frac{2,8 \times 10^{-12}}{10} = 2,8 \times 10^{-13}$$

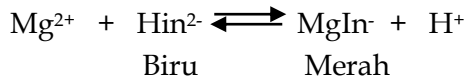
$$pH = 11,5$$

Jadi larutan berwarna biru pada pH antara 7,3 hingga 11,5 dan berwarna jingga pada pH sama dengan atau lebih besar dari 11,5. Perubahan asam basa dari EBT ini dapat dilukiskan sebagai berikut:

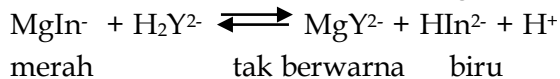


Komplek EBT-logam umumnya berwarna merah. Setelah penambahan larutan EDTA dimulai, indikator EBT sedikit demi sedikit dibebaskan. Akibatnya warna merah semakin berkurang sedangkan warna biru semakin dominan. Bila semua ion logam telah diikat oleh

EDTA dan semua EBT telah terbebaskan maka larutan akan berwarna biru. Contoh: Pada pH 10. EBT berwarna biru. Jika bereaksi dengan Mg^{2+} maka terbentuk kompleks berwarna merah.



Kompleks $MgIn^{-}$ lebih lemah dari MgY^{2-} sehingga penambahan EDTA berlebih ke dalam larutan yang mengandung $MgIn^{-}$ dapat menyebabkan pembentukan kompleks MgY^{2-} .



7. Teknik dan Kegunaan titrasi dengan EDTA

1) Berbagai cara titrasi EDTA

Titrasi ion logam dengan EDTA dapat dilakukan sebagai berikut:

a) Titrasi langsung

Larutan ion logam yang akan dititrasi di beri buffer untuk pH tertentu (misalnya pH = 10), kemudian dititrasi, secara langsung dengan larutan standar EDTA. Kadang-kadang pengendapan hidroksida logam (atau garam basa) perlu dicegah dengan penambahan zat pengompleks yang sesuai, seperti tartrat atau sitrat atau triethanolamin. Titik akhir titrasi dapat ditentukan dengan menggunakan indikator logam.

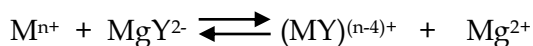
Contoh: Titrasi Mg, Zn, Cd dengan indikator EBT sedangkan untuk Co, Ni dan Cu dengan indikator murexide.

b) Titrasi kembali

Dalam beberapa hal, ada logam yang tidak dapat dititrasi secara langsung. Logam-logam ini dapat mengendap pada pH yang sesuai untuk titrasi, atau pembentukan kompleks sangat lambat terjadi, ataupun tidak ada suatu indikator logam yang cocok. Untuk hal yang demikian ke dalam larutan logam tersebut ditambahkan larutan standard EDTA yang berlebih, kemudian diberi larutan buffer, lalu kelebihan EDTA dititrasi dengan larutan standard ion logam. Biasanya dipergunakan larutan standard seng (II) klorida atau sulfat, atau Magnesium (II) klorida atau sulfat.

c) Titrasi substitusi

Titration ini digunakan untuk ion logam yang tak bereaksi (kurang bereaksi) dengan indikator logam, atau ion yang membentuk kompleks EDTA yang lebih stabil jika dibandingkan dengan logam lain misalnya Magnesium (II) atau Kalsium (II). Ion logam ini dapat ditentukan dengan mereaksikannya dengan kompleks magnesium-EDTA



Jumlah magnesium (II) yang dibebaskan ekuivalen dengan ion logam tersebut, yang

dapat dititrasi dengan larutan standard EDTA

d) Titrasi alkalimetri

Jika larutan standard dinatrium ethylenediaminetetra-asetat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung ion-ion logam akan terbentuk kompleks dan membebaskan dua ekuivalen ion H^+ .



Ion hidrogen yang terbentuk dapat dititrasi dengan larutan standar NaOH dengan mempergunakan indikator asam-basa.

e) Titrasi tidak langsung

Anion yang membentuk endapan ion logam tertentu dapat dianalisis dengan cara titrasi tidak langsung. Contoh : sulfat dapat dianalisis dengan pengendapan dengan Ba^{2+} pada pH 1. Endapan BaSO_4 disaring dan dicuci. Endapan dan EDTA berlebih dididihkan pada pH 10 untuk mengikat Ba^{2+} sebagai $\text{Ba}(\text{EDTA})^{2-}$. Kelebihan EDTA dititrasi kembali dengan Mg^{2+}

Cara lain, anion diendapkan dengan ion logam berlebih. Endapan disaring dan dicuci, kemudian kelebihan ion logam dalam filtrat (air cucian) dititrasi dengan EDTA. Anion-anion seperti CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} ,

dan SO_4^{2-} dapat ditentukan dengan cara titrasi tidak langsung.

2) *Penggunaan titrasi EDTA*

Salah satu penggunaan dari titrasi EDTA adalah penentuan kesadahan total dari air. Kesadahan menyatakan konsentrasi total ion alkali tanah dalam air. Karena konsentrasi Ca^{2+} dan Mg^{2+} biasanya jauh lebih besar daripada konsentrasi ion alkali tanah lainnya maka kesadahan dikatakan sama dengan $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$. Kesadahan biasanya dinyatakan sebagai jumlah miligram CaCO_3 per liter. Bila $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1 \text{ mm}$, dikatakan bahwa kesadahan adalah 100 mg CaCO_3 per liter karena $100 \text{ mg } \text{CaCO}_3 = 1 \text{ mmol } \text{CaCO}_3$. Air yang kesadahannya kurang dari 60 mg CaCO_3 per liter dikatakan "lunak".

C. Latihan

1. Sebutkan nama dagang dari senyawa EDTA, dan gambarkan struktur dari senyawa EDTA tersebut!.
2. Sebutkan cara-cara titrasi ion logam dengan EDTA dan jelaskan !.
3. Suatu sampel CaCO_3 murni seberat 0,2428 gram dilarutkan dalam asam klorida dan larutan ini diencerkan menjadi 250,0 mL dalam sebuah labu volumetri. Suatu alikuot sebanyak 50,0 mL memerlukan 42,74 mL larutan EDTA untuk mentitrasinya.

Hitunglah :

- a. molalitas larutan EDTA

- b. beberapa gram $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 372,2$) yang diperlukan untuk membuat 1,000 liter larutan.

D. Tugas

1. Sebuah contoh seberat 0,7562 gr yang mengandung NaCN dilarutkan dalam air dan kemudian ditambah amoniak pekat dan beberapa larutan KI. Larutan ini memerlukan untuk titrasi 23,58 mL AgNO_3 0,0988 M. Hitung persentase NaCN di dalam contoh.
2. Larutan sebanyak 50,00 mL mengandung ion Ni^{2+} maupun ion Pb^{2+} memerlukan 46,32 mL larutan 0,02041 M EDTA untuk titrasi kedua logam. Sebuah contoh ke dua 50,00 mL dititrasi dengan KCN untuk menutupi nikel dan kemudian dititrasi dengan 30,28 mL larutan EDTA yang sama. Hitung molaritas ion-ion Ni^{2+} dan Pb^{2+}
3. Hitunglah harga-harga pCa pada penambahan 5,00, 15,00, 20,00, 24,00, 26,00 dan 35,00 mL EDTA 0,0100 M kepada 25,00 mL larutan Ca^{2+} 0,0100 M.
4. Carilah informasi mengenai pengaruh pengompleks lain pada kurva dan berikan contohnya.

E. Rangkuman

Kompleksometri adalah jenis titrasi dimana titran dan titrat saling mengkompleks, jadi membentuk hasil berupa senyawa kompleks. Reaksi kompleks yang terbentuk dianggap sebagai reaksi asam basa Lewis dengan ligan bertindak sebagai basa, dengan menyumbangkan sepasang elektronnya kepada kation

yang merupakan asamnya. Prinsip dasar dari titrasi kompleksometri adalah terjadinya reaksi pembentukan ion ion kompleks antara bahan yang akan dianalisis dan titran.

Titration kompleksometri atau kelatometri adalah suatu jenis titration dimana reaksi antara bahan yang dianalisis dan titrat akan membentuk suatu kompleks senyawa. Kompleks senyawa ini disebut kelat dan terjadi akibat titran dan titrat yang saling mengkompleks. Kurva titration kompleksometri merupakan hubungan antara $-\log$ konsentrasi ion logam, $-\log[M^{n+}]$, sebagai fungsi volume titran dalam hal ini larutan EDTA. Perhitungan konsentrasi ion logam dibedakan atas empat daerah kurva titration yaitu sebelum penambahan titran, sebelum titik ekuivalen, dan setelah titik ekuivalen.

Bab 11

Peralatan dan Metode Analisis Kimia

Bab ini akan membahas tentang metode analisis kimia dan peralatan-peralatan yang umumnya digunakan dalam analisis kimia. pembahasan dalam bab ini dimulai dari peralatan utama analisa kuantitatif kemudian dilanjutkan dengan bahan kimia yang digunakan dalam analisis kimia dan sifat-sifatnya serta akan dijabarkan pula tentang pemilihan metode analisis,

A. Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mengenal dan menguasai peralatan yang lazim dan teknik dasar pembuatan larutan yang digunakan dalam laboratorium.

B. Materi

1. Peralatan Utama Analisa Kuantitatif

Dalam melakukan analisis kimia perlu kiranya diperlukan peralatan yang kuantitatif dan sesuai dengan metode analisis yang digunakan. Berikut ini akan diuraikan hal-hal yang penting dilakukan untuk seorang praktikan dalam laboratorium:

- 1) Meja harus dijaga agar bersih dan harus tersedia lap meja sehingga ceceran bahan kimia padat atau cair dapat segera dibuang.
- 2) Semua alat kaca harus benar-benar bersih, dan jika telah dibiarkan agak lama, maka harus dibilas dengan air suling sebelum digunakan.

- 3) Alat-alat tanpa kecuali tak boleh berserakkan di atas meja kerja, ini sangat penting untuk menghindari kebingungan bila sedang dilakukan penetapan duplikat. Alat yang tidak dipakai hendaknya dikembalikan di lemari.
- 4) Jika suatu larutan, endapan filtrat dan sebagainya dikesampingkan untuk pengerjaan berikutnya, maka wadah harus dibubuhi etiket sehingga isinya mudah diidentifikasi, dan wadah harus ditutup.
- 5) Botol reagensia harus segera dikembalikan setelah digunakan.
- 6) Semua penetapan dilakukan duplo
- 7) Harus menyediakan buku catatan untuk merekam pengamatan.

Berikut ini peralatan kuantitatif yang digunakan dalam metode analisis, yakni terdiri dari :

a. Alat-alat Volumetri

Menggunakan alat-alat volumetri dengan benar merupakan syarat untuk memperoleh hasil yang benar pada analisis kuantitatif. Alat-alat volumetri terbuat dari gelas bila digunakan harus benar-benar bersih dan dinding dalamnya harus bebas dari lemak selain itu alat-alat gelas volumetri yang digunakan dalam analisa kuantitatif harus memberikan volume cairan sesuai dengan volume yang tertera pada alatnya. Ketepatan dan keakuratan hasil yang diperoleh pada analisa sangat ditentukan oleh alat ukur yang dipergunakan, jadi pipet seukuran, buret

dan labu ukur ketepatan volumenya harus benar. Untuk mengetahui kebenaran volume alat gelas sesuai dengan alat itu harus tertera (*dikalibrasi*).

Bila ditinjau dari cara peneraannya, alat-alat gelas volumetri dapat dibagi menjadi dua golongan yaitu :

- a) Alat-alat yang ditera terhadap zat cair yang dikeluarkannya, misalnya : Buret dan pipet volume (*pipet gondok*).
- b) Alat yang ditera terhadap zat cair yang mengisinya, misalnya : labu ukur (*Volumetric Flash*).

Untuk membaca skala pada alat-alat tersebut harus diperhatikan posisi mata terhadap permukaan cairan (miniskus) yang tepat ditunjukkan oleh permukaan cairan pada skala alatnya.

1) Buret

Buret digunakan untuk memindahkan cairan dengan variasi volume. Buret merupakan alat yang biasa digunakan dalam titrasi, ukurannya bermacam-macam, ada yang 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, dan 100 mL. Ketelitian pembacaan buret dengan skala 0,1 mL adalah satu desimal, sedangkan desimal keduanya dapat ditaksir. Pada mikro buret dengan skala 0,01 mL, ketelitiannya adalah dua desimal, sedangkan desimal ketiganya ditaksir. Jadi

pembacaan buret dengan skala terkecil 0,1 mL adalah dua desimal, sedangkan pembacaan buret dengan skala 0,01 mL adalah tiga desimal.



Gambar 11.1 Buret

Sebelum digunakan, buret yang telah bersih dibilasi dahulu dengan larutan yang akan diisikan ke dalamnya (larutan penitrasi). Contoh cara mencatat volume yang dikeluarkan dari buret untuk titrasi adalah sebagai berikut :

Tabel 11.1 Cara mencatat volume titrasi

	Titrasi		
	Ke I	Ke 2	Ke 3
Akhir	12,54 ml	23,08 ml	33,93 ml
Awal	2,15 ml	12,71 ml	23,53 ml
Pemakaian	10,39 ml	10,37 ml	10,40 ml

Jadi rata – rata pemakaian

$$= \frac{10,39 + 10,37 + 10,40}{3} \text{ mL}$$

$$= 10,387$$

$$= 10,39 \text{ mL}$$

2) Pipet Gondok

Pipet gondok yang biasa disebut pipet seukuran, volume pipet, pipet transfer atau volumetrik pipet digunakan untuk memindahkan larutan yang volumenya ditentukan dan diketahui dengan tepat dari suatu wadah ke wadah lainnya (digunakan untuk mengukur sevolume tertentu suatu larutan)



Gambar 11.2 Pipet gondok

Pipet gondok mempunyai ukuran bermacam-macam, misalnya 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, dan 100 mL. Sebelum digunakan pipet gondok yang sudah bersih harus dibilas dengan larutan yang akan dipipet sebanyak 2-3 kali.

3) Labu Ukur

Labu ukur disebut juga labu takar atau labu volumetri. Ukurannya bermacam-macam, ada yang 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1 L, dan 2 L. Salah satu kegunaan dari labu ukur adalah untuk membuat larutan standar yaitu larutan yang konsentrasinya diketahui dengan tepat.



Gambar 11.3 Labu Ukur

b. Neraca Analitik

Neraca merupakan alat yang penting dalam kimia analitik. Ada dua macam neraca yaitu neraca dua piring (neraca lengan sama) dan neraca piring tunggal (neraca lengan tidak sama/neraca beban konstan).

Pada neraca dua piring, mula-mula ditentukan dahulu posisi kesetimbangan balok neraca (titik nol), kemudian benda/zat yang akan ditimbang diletakkan pada piring neraca kiri, dan anak timbangan pada piring neraca kanan sehingga jarum neraca kembali pada posisi asal. Anak timbangan atau batu timbangan 1 sampai 100

gram biasanya terbuat dari kuningan atau perunggu dan dilapisi dengan logam misalnya, kromium. Sedangkan anak timbangan yang kurang dari satu gram biasanya dibuat dari almunium. Anak-anak timbangan tersebut bila digunakan tidak boleh dipegang dengan menggunakan jari tetapi harus dipegang dengan menggunakan pinset.

Untuk analisa secara kuantitatif, dapat digunakan neraca kasar untuk berat sementara dan neraca analitik untuk berat yang lebih teliti sampai dengan desimal keempat (persepuluhan miligram). Salah satu contoh neraca analitik adalah neraca ayun yang gambarnya dapat dilihat pada gambar 11.4.



Gambar 11.4 Neraca Ayun

Menimbang dengan neraca analitik model neraca ayun memerlukan langkah-langkah sebagai berikut :

- a) Timbang benda/zat dengan neraca kasar

- b) Tentukkan titik nol neraca (a_0)
- c) Tentukkan titik kesetimbangan neraca isi (a_1 dan a_2)
- d) Hitung berat benda sebenarnya (BBS) dimana BBS-1 harus sama dengan BBS-2.

- 1) Menentukan a_0 neraca (tanpa beban)
 A_0 ideal adalah 0,00. Neraca dalam keadaan tertutup dan daftar diputar tombolnya. Amati skala ayunan jarum ke kiri dan ke kanan, biasanya tiga kali ke kiri dan dua kali ke kanan pada ayunan yang berurutan.

Contoh :

ke kiri	ke kanan
Ayunan 1 - 4,7	ayunan 2 +5,1
Ayunan 2 - 4,5	ayunan 4 + 4,9
Ayunan 5 -4,4	

$$a_0 = \frac{\text{rata} - \text{rata kiri} + \text{rata} - \text{rata kanan}}{2}$$

$$= \frac{(-13,6/3) + (10,0/2)}{2} = \frac{5,0 - 4,53}{2}$$

$$= -0,24$$

- 2) Menentukan a_1
 Objek yang akan ditimbang diletakkan pada piring neraca sebelah kiri dan anak timbangan diletakkan pada piring neraca sebelah kanan. Lihat kesetimbangan neraca. Bila jarum neraca bergerak melebihi skala kesetimbangan +10 atau -10 maka atur

anting-anting misalnya pada +1 mg ($aa_1 = +1$ mg). Contoh ayunannya :

Ke kiri	ke kanan
-3,7	+ 6,4
-3,4	+ 6,1
-3,2	

$$a_1 = \frac{(-10,3/3) + (12,5/2)}{2}$$

$$= \frac{6,25 - 3,43}{2} = 1,41$$

3) Menentukan a_2

Misalnya posisi anting ke 2 digeser satu skala, berarti $aa_2 = +2$ mg.

Lihat kesetimbangannya:

Contoh ayunannya :

ke kiri	ke kanan
-5,7	+1,4
-5,6	+1,2
-5,3	

$$a_1 = \frac{(16,6/3) + (2,6/2)}{2}$$

$$= \frac{1,3 - 5,53}{2} = -2,12$$

4) Menentukan berat benda sebenarnya

Dengan posisi $a_2 < a_0 < a_1$, benda atau zat diletakkan dipiring neraca sebelah kiri, dan anak timbangan dipiring neraca kanan maka

$$BBS_1 = JAT_1 + \left(\frac{a_1 \rightarrow a_0}{a_1 \rightarrow a_2} \right) mg \quad \text{atau}$$

$$BBS_2 = JAT_2 + \left(\frac{a_2 \rightarrow a_0}{a_1 \rightarrow a_2} \right) mg$$

BBS₁ akan sama dengan BBS₂

JAT = jumlah anak timbangan + mg posisi anting-anting

$$\text{Rumus umum : } BBS_1 = JAT_1 + \left(\frac{a_1 - a_0}{a_1 - a_2} \right) mg$$

$$BBS_2 = JAT_2 + \left(\frac{a_2 - a_0}{a_1 - a_2} \right) mg$$

Contoh soal

Data penimbangan dengan neraca ayun adalah sebagai berikut :

Berat kasar : 4,2 gram
 Piring neraca kiri : benda
 Piring neraca kanan : anak timbangan
 Skala lengan neraca : - 10 mg sampai dengan +10 mg

Data ayunan

Neraca kosong		Neraca isi			
$aa_0 = 0$		Anak timbangan = 3 g + 1 g + 300 mg + 20 mg + 10 mg			
Kiri	Kanan	Kiri	Kanan	Kiri	Kanan
-1,5	+1,5	-1,1	+5,1	-0,9	+3,9
-1,0	+1,5	-1,0	+5,0	-0,4	+3,7
-0,9		-0,6		-0,3	

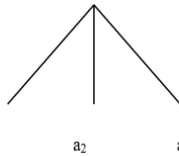
Berapakah a_0 , a_1 , a_2 , (satu desimal) dan berapa berat benda sebenarnya (empat desimal dalam gram)

Penyelesaian:

$$a_0 = \frac{(-3,4/3) + (3,0/2)}{2} = \frac{-1,1 + 1,5}{2} = +0,2$$

$$a_1 = \frac{(-2,7/3) + (10,1/2)}{2} = \frac{-0,9 + 5,1}{2} = +2,1$$

$$a_2 = \frac{(-1,6/3) + (7,6/2)}{2} = \frac{-0,5 + 3,8}{2} = +1,7$$



Kiri = benda

Kanan = anak timbangan

$\left. \begin{array}{l} \text{Dengan posisi } a_0 < a_2 < a_1 \\ \text{maka benda lebih berat dari} \\ \text{anak timbangan sehingga} \end{array} \right\}$

$$\begin{aligned}
 BBS - 1 &= JAT + \frac{a_1 \rightarrow a_0}{a_1 \rightarrow a_2} \frac{1}{1000} \\
 &= 4,337 + \frac{|12,1 - 0,21|}{|12,1 - 1,71|} \frac{1}{1000} \\
 &= 4,337 + 0,0048 = 4,3418 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 BBS - 2 &= JAT + \frac{a_2 \rightarrow a_0}{a_1 \rightarrow a_2} \frac{1}{1000} \\
 &= 4,338 + \frac{|11,7 - 0,21|}{|12,1 - 1,71|} \frac{1}{1000} \\
 &= 4,338 + 0,0038 = 4,3418 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$BBS-1 = BBS-2 = 4,3418 \text{ gram}$$

Jadi berat benda sebenarnya adalah 4,3418 gram.

Beberapa hal yang harus diperhatikan pada penggunaan neraca analitis

- Bersihkan neraca sebelum dan sesudah menimbang
- Jangan menimbang benda/zat yang lebih berat dari kapasitas neraca
- Suhu obyek yang akan ditimbang harus sama dengan suhu neraca
- Jangan menaruh zat kimia langsung di atas piring neraca
- Jangan meninggalkan neraca dalam keadaan hidup
- Anak timbangan jangan dipegang langsung dengan tangan

c. *Alat-alat Gravimetri*

Beberapa alat yang biasa digunakan dalam melakukan analisa gravimetri antara lain krus porselin, dan deksikator.

a) *Krus Porselin*

Krus porselin bentuk dan ukurannya bermacam-macam; digunakan untuk memijarkan zat, misalnya pada analisa gravimetri. Bila dipijarkan krus ditempatkan pada segitiga porselin diatas kaki tiga, dan untuk memegang krus digunakan penjepit krus. Selain krus porselin terdapat juga krus platina.



Gambar 11.5 Pemanggang endapan dalam krus

b) Deksikator

Deksikator ada yang terbuat dari gelas dan ada yang terbuat dari logam aluminium.

- 1) Yang terbuat dari logam Aluminium, garis tengah permukaannya ± 15 cm, mempunyai tutup dan lapisan berlubang-lubang untuk menempatkan cawan porselin. Zat pengering yang ditempatkan dalam eksikator logam adalah silika gel. Digunakan untuk meyimpan cawan porselin sewaktu dilakukan pemijaran dan penimbangan.
- 2) Yang terbuat dari gelas, disebut juga eksikator. Bentuk dan ukurannya bermacam-macam. Di dalamnya terdapat lempeng porselin yang berlubang-lubang untuk menyimpan cawan porselin atau tempat lain yang diisi dengan zat akan dikeringkan. Di

bawah porselin berlubang ditempatkan zat pengering, misalnya asam sulfat pekat, kalsium oksida atau silika gel.



Gambar 11.6. Deksikator

d. Peralatan Gelas lainnya

a) Gelas Kimia (*beaker*)

Gelas kimia ada yang berukuran 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 600 mL, 1000 mL, terbuat dari bahan borosilikat dan tahan panas. Kalau memanaskan suatu zat dalam gelas kimia jangan dipanaskan langsung dengan api tetapi gunakanlah alas kasa asbes. Selain itu ada juga jenis gelas kimia yang terbuat dari bahan polipropilena yang tidak tahan terhadap panas, tetapi tahan terhadap asam dan basa.



Gambar 11.7. Gelas kimia

b) Gelas Ukur (*Cylinder, graduated, glass*)

Gelas ukur ada yang berukuran 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, dan 100 mL. Gelas ini hanya digunakan untuk mengukur volume cairan, dan bukan sebagai wadah untuk melarutkan zat kimia tertentu.



Gambar 11.8. Gelas ukur

c) Labu Ukur (*Flask, volumetric*)

Labu ukur ada yang berukuran 10 mL, 50 mL, 250 mL, 500 mL dan 1000 mL, yang biasanya digunakan untuk membuat larutan

sebanyak volume tertentu dengan konsentrasi tertentu pula.



Gambar 11.9. Labu ukur

d) Labu Erlenmeyer

Labu erlemeyer ada berukuran 125 mL dan 250 mL. Labu ini biasanya digunakan sebagai wadah larutan pada saat titrasi.



Gambar 11.10. Labu Erlemeyer

e) Corong (*Funnel*)

Corong ada yang terbuat dari gelas dan ada yang terbuat dari polipropena dengan ukuran garis tengah 65 mm dan 150 mm.

Corong ini biasanya digunakan untuk menyaring larutan dengan kertas saring.



Gambar 11.11. Corong

f) Tabung Reaksi (*Test tube*)

Tabung reaksi ada yang berukuran 10 x 75 mm, 13 x 100 mm, 16 x 150 mm, 25 x 150 mm. Tabung ini biasanya hanya digunakan untuk mengamati perubahan-perubahan yang terjadi dalam reaksi kimia (test).



Gambar 11.12. Tabung reaksi

g) Pipet tetes kecil (*pipet dropping small*)

Pipet tetes digunakan untuk memindahkan beberapa tetes zat cair.



Gambar 11.13. Pipet tetes

h) Kolom Kromatografi (*Coloum chromatography*)

Kolom atau tabung gelas panjang 26 cm dengan diameter tabung 16 mm. Dalam penggunaannya kolom ini diisi dengan adsorben yang sesuai. Umpamanya: talk, silika gel, aluminium oksida, tepung selulosa, resin dan sebagainya. Zat yang akan diselidiki berupa cairan di tuangkan melalui bagian atas tabung.



Gambar 11.14. Kolom Kromatografi

- i) Tabung U dengan pipa samping
Dapat digunakan sebagai alat elektrolisis beberapa larutan tertentu. Elektrodanya dipasang pada kedua mulut tabung.



Gambar 11.15. Tabung U dengan pipa samping

e. Peralatan Pendukung lainnya dalam Analisis Kimia

*a) Cawan Porselin (*Crucible porcelain*)*

Isi cawan 15 mL, mempunyai tutup. Cawan ini tahan terhadap panas, sangat berguna untuk memanaskan, mengeringkan atau membakar zat-zat kimia



Gambar 11.16. Cawan Porselin

b) Pinggan Uap Porselin

Pinggan porselin, isinya 120 mL dengan garis tengah 8 cm. Pinggan ini biasanya digunakan untuk menguapkan larutan atau mengeringkan zat padat yang basah. Pada saat menggunakan alat ini hendaknya alas kasa asbes digunakan setiap kali pemanasan.



Gambar 11.17. Pinggan uap porselin

c) Lumpang dan Alu (*Mortar and Pestle*)

Lumpang dan Alu ada yang berukuran 80 mm dan 150 mm, terbuat dari porselin. Alat ini digunakan untuk menghancurkan dan menghaluskan bongkah-bongkah zat padat. Geruslah bahan yang akan dihancurkan dan jangan ditumbuk.



Gambar 11.18. Lumpung dan Alu

d) Penjepit Tabung Reaksi

Terbuat dari kayu, yang digunakan untuk menjepit mulut tabung reaksi pada saat pemanasan.



Gambar 11.19. Penjepit tabung reaksi

e) Tang Besi

Tang besi biasanya digunakan untuk memegang sesuatu yang panas, tetapi bukan untuk menjepit tabung reaksi.



Gambar 11.20 Tang besi

f) Klem Serba Guna (*Clamp universal*)

Klem ini berukuran 13 x 19 mm, yang terbuat dari logam dan dipasang pada penjepit klem.



Gambar 11.21. Klem serba guna

- g) Cincin Besi Bertangkai
- Alat ini mempunyai garis tengah lingkaran bagian dalam 50 mm. Biasanya dipasang pada statif.



Gambar 11.22. Cincin besi bertangkai

- h) Kasa asbes (*Gauze, wire*)
- Ukuran kasa 14 x 14 cm, digunakan sebagai alas pada pemanasan alat-alat gelas. Asbes adalah suatu bahan yang beracun, oleh karena itu diusahakan agar debunya tidak sampai masuk ke dalam (melalui hidung atau mulut).



Gambar 11.23. Kasa asbes

i) Kaki Tiga (*Tripod*)

Alat ini mempunyai garis tengah 13 cm, tinggi 15 cm. Digunakan sebagai tungku dan terbuat dari batang besi.



Gambar 11.24. Kaki tiga

j) Pelat tetes Porselin

Pelat tetes ini mempunyai 12 lekukan. Digunakan sebagai tempat untuk menguji keasaman larutan. Potongan kecil-kecil kertas

lakmus atau kertas indikator universal diletakkan pada lekukan pelat tetes. Sedangkan larutan yang akan di uji diteteskan pada lekukan pelat tetes. Dengan cara ini pemakaian bahan menjadi sangat hemat sekali.



Gambar 11.25. Pelat tetes porselin

2. Bahan Kimia Yang digunakan dalam Analisis Kimia dan Sifat-sifatnya

Semua zat kimia harus dianggap mempunyai kemungkinan besar berbahaya, walaupun sebenarnya bahaya tersebut umumnya berasal dari *penggunaan yang salah*. Secara umum, zat kimia tidak baik ditangani dengan tangan yang telanjang (harus memakai sarung tangan, memipet larutan tidak boleh dengan mulut).

Liquid yang *corrosive* seharusnya dibawa naik atau turun dengan lift (jaringan dengan tangga). Setiap orang yang bekerja dengan bahan-bahan berbahaya dimana efeknya mungkin kumulatif, harus dicek ke dokter secara teratur.

1) Zat kimia yang segera melukai kulit

a) Asam kuat

Termasuk asam kuat sulphuric, nitric, hydrochloric, chromic, glacial acetic, dan lain-lain. Asam-asam kuat sangat merusak kulit, merusak/ menghancurkan kertas, kayu, pakaian, dan juga menyerang banyak jenis logam.

Mencampur asam sulfat pekat dengan air akan menghasilkan larutan panas. Jangan pernah menuang air ke dalam asam pekat dalam wadah (terutama asam sulfat), karena asam tersebut mungkin memercik dan wadah gelas mungkin pecah karena panas tinggi yang dihasilkan. Gunakan sarung tangan dan kaca mata pelindung.

Oleum bahkan lebih reaktif dan korosif dari H_2SO_4 pekat dan lebih baik diencerkan dengan H_2SO_4 pekat dahulu sebelum ditambahkan ke air. Larutan asam yang panas dalam beaker atau tabung reaksi sebaiknya dipegang dengan tang/ penjepit.

Nitric Acids pekat dan berasap menyebabkan luka bakar pada kulit yang lama sembuh dan mungkin meninggalkan parut. Asap/uapnya beracun. Untuk menyeka percikan nitric acid dianjurkan memakai larutan sodium hipoklorida 2%.

Hydrofluoric acid dapat menyebabkan luka bakar serius yang mungkin tidak terasa sakit pada mulanya. Jika terkena larutan ini, cuci segera dengan air yang banyak, lalu diseka dengan larutan sodium bikarbonat dan bawa ke dokter untuk diobati.

b) Basa Kuat

Termasuk basa kuat *caustic soda* (soda api), *caustic potash*, *lime*, sodium peroksida, dan lain-lain

Beberapa basa kuat, jika dicampur dengan air juga *akan* menghasilkan panas yang sangat. Untuk mengencerkannya, seperti halnya asam, basa harus ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam air sampai semua terlarut.

Jangan tambahkan air panas ke dalam basa kuat untuk mengencerkannya, karena panas yang dikeluarkan mungkin memuncratkan cairan keluar dari tabung reaksi. Bekerja dengan basa kuat, *gunakan sarung tangan, kacamata pelindung dan tongkat penjepit*.

Membuka wadah larutan ammonia pekat harus sangat hati-hati. Larutan ini harus disimpan di tempat sejuk untuk meminimumkan tekanan yang dapat menghasilkan semburan cairan yang keras ketika tutup wadah dibuka.

c) Berbagai zat kimia lain yang berbahaya

Zat-zat kimia yang bereaksi keras dengan air seperti : **titanium klorida, aluminium klorida, tionil klorida, asam kloro sulfonat, sulponil klorida, fosfor klorida.**

Dalam hal ini **sulfur dioksida** dan/atau hidrogen klorida mungkin dihasilkan yang menyebabkan luka pada paru-paru.

Titanium tetraklorida harus ditangani dengan sangat hati-hati. Mengencerkan zat ini dengan air harus betul-betul dikontrol dengan menggunakan es yang dingin jika mungkin, dan dilakukan dalam lemari asam. Jika memerciki kulit, cuci segera dengan air yang banyak.

Bromine dapat menyebabkan luka bakar hebat dan sangat iritasi pada mata, hidung dan paru-paru. Luka bakar kulit harus dicuci dengan sejumlah air yang banyak dan dibersihkan dengan larutan ammonia atau Natrium tiosulfat encer.

Yellow phosporus (fosfor kuning) terbakar secara spontan dalam air dingin. Jangan biarkan kontak dengan minyak atau pelumas. Bagian kulit yang terkena bahan ini harus diobati dengan larutan natrium bikarbonat 5% dan diikuti oleh larutan tembaga sulfat 5%.

Sodium akan menyala, atau bahkan meledak, jika dibiarkan kontak dengan air. Residunya jangan dibuang ke dalam bak pencuci, tetapi harus dilarutkan dulu sebentar dalam *methyalted spiritus*.

3. Pemilihan Metode Analisis

Penentuan kadar suatu komponen dalam cuplikan dapat dilakukan dengan berbagai metode/teknik. Teknik-teknik tersebut pada dasarnya berbeda dalam hal sensitifitas, selektifitas, biaya, kehandalan dan juga waktu yang diperlukan. Pada tabel 11.1 dapat di lihat ikhtisar dari beberapa metode dan spesifikasinya.

Tabel 11.2. Beberapa metode analisis beserta spesifikasinya

Metode	Jenis/Teknik	Kecepatan	Biaya relatif	Daerah konsentrasi ^{o)}	Ketelitian
Gravimetri	Klasik	L	R	1 - 2	T
Titrimetri		S	R	1 - 4	T
Coulomb	Instrumen	L - S	R - S	1 - 4	T
Voltmetri		S	S	3 - 10	S
Potensiometri		S - C	R - S	1 - 7	S
Spektrofotometri		S - C	R - S	3 - 6	S
SSA		C	S - T	3 - 9	S
SEA		C	T	5 - 9	S
Kromatografi		C	S - T	3 - 9	S

Metode	Jenis/Teknik	Kecepatan	Biaya relatif	Daerah konsentrasi ^{*)}	Ketelitian
(GLC, HPLC)					
Aktifitas Netron	Non destruktif	L	T	Sangat kecil	S
x - ray fluoresensi		C	T		T

*) Konsentrasi dalam $-\log C$; $C = \text{mol/L}$

L= Lambat; C= Cepat; R = Rendah;

T= Tinggi; S= Sedang

Disadur dari: Vogel's Textbook Of Quantitative Inorganik. Anal. (1989)

Dalam memilih teknik/metode yang akan digunakan dalam suatu pekerjaan analisis, hendaknya diperhatikan hal-hal berikut :

- 1) Tipe analisis yang diperlukan: Perlu diketahui apakah untuk keperluan dianalisis, molekuler atau unsur. Perlu diketahui apakah untuk keperluan analisis rutin atau sewaktu-waktu.
- 2) Sifat material yang akan diselidiki, misalnya apakah termasuk zat radioaktif, korosif, dipengaruhi oleh air, dan sebagainya.
- 3) Kemungkinan adanya gangguan dari komponen lain yang terdapat bersama-sama dalam cuplikan.
- 4) Daerah konsentrasi yang diperlukan dalam penyelidikan
- 5) Ketepatan yang diperlukan
- 6) Fasilitas laboratorium
- 7) Ketepatan yang diperlukan

- 8) Pemilihan cara destruksi cuplikan yang tepat.
Bila cuplikan tidak perlu didestruksi, teknik apa yang akan dipilih.

Jadi untuk melakukan suatu analisis kimia, banyak metode analisis yang dapat dipilih, dimana dalam memilih metode analisis perlu diperhatikan antara lain mengenai sifat keterangan yang diperlukan, ukuran cuplikan dan maksud pengambilan data.

C. Latihan

1. Mengapa pada analisis kuantitatif penggunaan alat-alat volumetri yang terbuat dari gelas harus benar-benar bersih dan bebas dari lemak?
2. Mengapa pada saat menuang air ke dalam wadah yang berisi larutan asam pekat dilarang, bahkan harus menggunakan kaca mata pelindung?

D. Tugas

1. Mengapa zat pengering yang ditempatkan dalam eksikator logam adalah silika gel, tidak boleh H_2SO_4 pekat atau kalsium oksida?
2. Bagaimana cara penanganan yang tepat bila kulit terkena zat kimia Asam Hidrogen Florida yang menyebabkan luka bakar?
3. Carilah informasi mengenai langkah-langkah pemilihan metode analisis.

E. Rangkuman

Ketepatan hasil analisis kimia sangat bergantung pada ketersediaan dan mutu peralatan serta pemilihan metode yang digunakan, di samping pengertian

pelaksana tentang dasar analisa yang dikerjakan serta kecermatan dan ketelitian kerjanya sendiri. Penanganan peralatan pokok yang banyak dipergunakan merupakan persyaratan penting demi keselamatan dan berhasilnya pekerjaan analisa kimia. Oleh karena itu pengetahuan tentang peralatan perhatian khusus.

Penataan alat dan bahan untuk analisis kimia sangat bergantung kepada fasilitas yang ada di laboratorium dan kepentingan pemakai laboratorium. Fasilitas yang dimaksud dalam hal ini adalah adanya ruang penyimpanan khusus (gudang), ruang persiapan, dan tempat tempat penyimpanan seperti lemari, kabinet, dan rak-rak.

Peralatan laboratorium yang selanjutnya disebut peralatan adalah mesin, perkakas, perlengkapan, dan alat-alat kerja lain yang secara khusus dipergunakan untuk pengujian, kalibrasi, dan/atau produksi dalam skala terbatas. Sedangkan bahan laboratorium yang selanjutnya disebut bahan adalah segala sesuatu yang diolah/digunakan untuk pengujian, kalibrasi, dan/atau produksi dalam skala terbatas, yang dibagi menjadi dua kategori yaitu bahan khusus adalah bahan yang penanganannya memerlukan perlakuan dan persyaratan khusus dan bahan umum adalah bahan yang penanganannya tidak memerlukan perlakuan dan persyaratan khusus.

Daftar Istilah

- Adsorpsi : proses atau kemampuan suatu bahan untuk memegang atau mengonsentrasikan gas, cairan, atau zat terlarut pada permukaannya secara adhesi, akibatnya terjadi selisih konsentrasi atau penyerapan.
- Amfoter : berifat asam atau basa bergantung pada keadaan lingkungan, zat amfoter berfungsi sebagai asam lemah ataupun basa lemah. misalnya $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan asam amino.
- Anion : ion yang bermuatan negatif
- Asam : Senyawa yang apabila dilarutkan didalam air akan berdisosiasi dan menghasilkan ion hidrogen sebagai ion positifnya.
- Asam poliprotik : Asam yang mempunyai H^+ lebih dari satu pada tiap-tiap molekulnya.
- Bilangan koordinasi : Bilangan bulat yang menunjukkan jumlah ligan (monodentat) yang membentuk kompleks dengan satu atom pusat

Daerah Buffer	:	Daerah pH dimana suatu larutan buffer berfungsi secara efektif.
Derajat disosiasi (α)	:	fraksi molekul yang berdisosiasi
Hidrolisis	:	Bila garam-garam dilarutkan dalam air, larutan tidak selalu bereaksi netral karena sebagian dari garam berinteraksi dengan air.
Indikator	:	Suatu senyawa organik yang akan berubah warnanya dalam rentang pH tertentu
Ion kompleks	:	Partikel bermuatan yang mengandung lebih dari satu macam atom
Kalibrasi	:	penetapan sebuah alat ukur atau penentuan kesalahan dari sebuah alat pengukur
Kation	:	ion yang bermuatan positif
Kelat	:	Senyawa koordinasi yang ion logam pusatnya seperti CO_2^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} atau Zn^{2+} terikat oleh ikatan koordinasi pada dua atom atau lebih yang berada dalam satu molekul yang dinamakan ligan.
Ligan	:	atom, ion atau molekul yang terikat pada atom pusat dari

senyawa koordinasi atau senyawa sepi atau kompleks lain.

Larutan Standar Primer : Zat kimia yang benar-benar murni bila ditimbang dengan tepat dan dilarutkan sejumlah tertentu pelarut yang sesuai Contoh zat standar primer adalah asam oksalat, natrium oksalat,

Larutan standar sekunder : Larutan standar yang ditetapkan konsentrasinya melalui titrasi dengan menggunakan larutan standar primer.

Sampel : Zat/ccontoh yang akan dianalisis

Sampling : Cara Pengambilan cuplikan yang mewakili materi yang akan dianalisa

Senyawa kompleks : senyawa yang menurut strukturnya dibentuk dua atau lebih.

Senyawa koordinasi : senyawa yang terbentuk sebagian atau seluruhnya oleh satuan-satuan (ion, atom, gugus, dan molekul) sehingga valensi biasa dipenuhi gugus, ion atau atom yang mendermakan pasangan elektronnya.

Sepit : kelat

Solut	: zat terlarut
Solven	: pelarutnya
Titrat (analit)	: sejumlah berat zat yang akan ditentukan konsentrasinya
Titran	: larutan standar yang telah diketahui dengan tepat konsentrasinya.
Titrasi	: penentuan kadar suatu zat atau lebih dalam campuran atau larutan dengan menambahkan bahan penguji yang dapat bereaksi dengan zat-zat tersebut dari buret, yang dilakukan sebagian demi sebagian sampai hingga titik akhir titrasi.

Daftar Pustaka

- Ada Prins, Verboom, Hendarji, (1953), "Petunjuk Singkat untuk Analisis Kimia Kualitatif", Jakarta : Penerbit Buku Teknik H. Stam.
- Bassett. Al., Pudjaatmaka A.H. Setiono L., (1994), Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik, Edisi 4, Jakarta; Penerbit Buku Kedokteran EGC.
- Christian, G.D. (1997), Analytical Chemistry, Edisi 2, John Wiley & Sons. Pub. Co., USA.
- Day, R.A & A.L Underwood, A Handayana Pudjaatmaka (Alih bahasa). (1989). Analisis Kimia Kuantitatif. Jakarta : Penerbit Erlangga.
- Ismono, et. Al., (1978). Dasar-dasar Kimia Analitik Kuantitatif, Bandung Institut Teknologi Bandung.
- Iyon Kertawidjaya, (1986), Teknik Penggunaan Alat-Alat Laboratorium Kimia di SMA. Bandung: Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA IKIP Bandung.
- Jeffery, G.H, et.al. (1989). Vogels's Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Fifth Edition. New York : Jhon Wiley Sons. Inc.
- Khopkar, S.M., Rahrdjo, A. Sapto, (1990). Konsep Dasar Kimia Analitik, Jakarta; Universitas Indonesia.

Skoog D.A. & D.M. West (1980), *Analytical Chemistry*, Third Edition, Philadelphia; Sanders College.

Soekeni Soedigdo dan P. Soedigdo (1977). *Pengantar Cara Statistika Kimia*. Bandung: ITB.

Svehla, G., Vogel, A.L, L. Setiono (Penerjemah). (1985). *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semi mikro*. Jakarta : PT. Kalman Media Pustaka.

Tim Kimia Analitik. (2000). *Dasar-Dasar Kimia Analitik*. Jurusan Pendidikan Kimia. Universitas Pendidikan Indonesia.