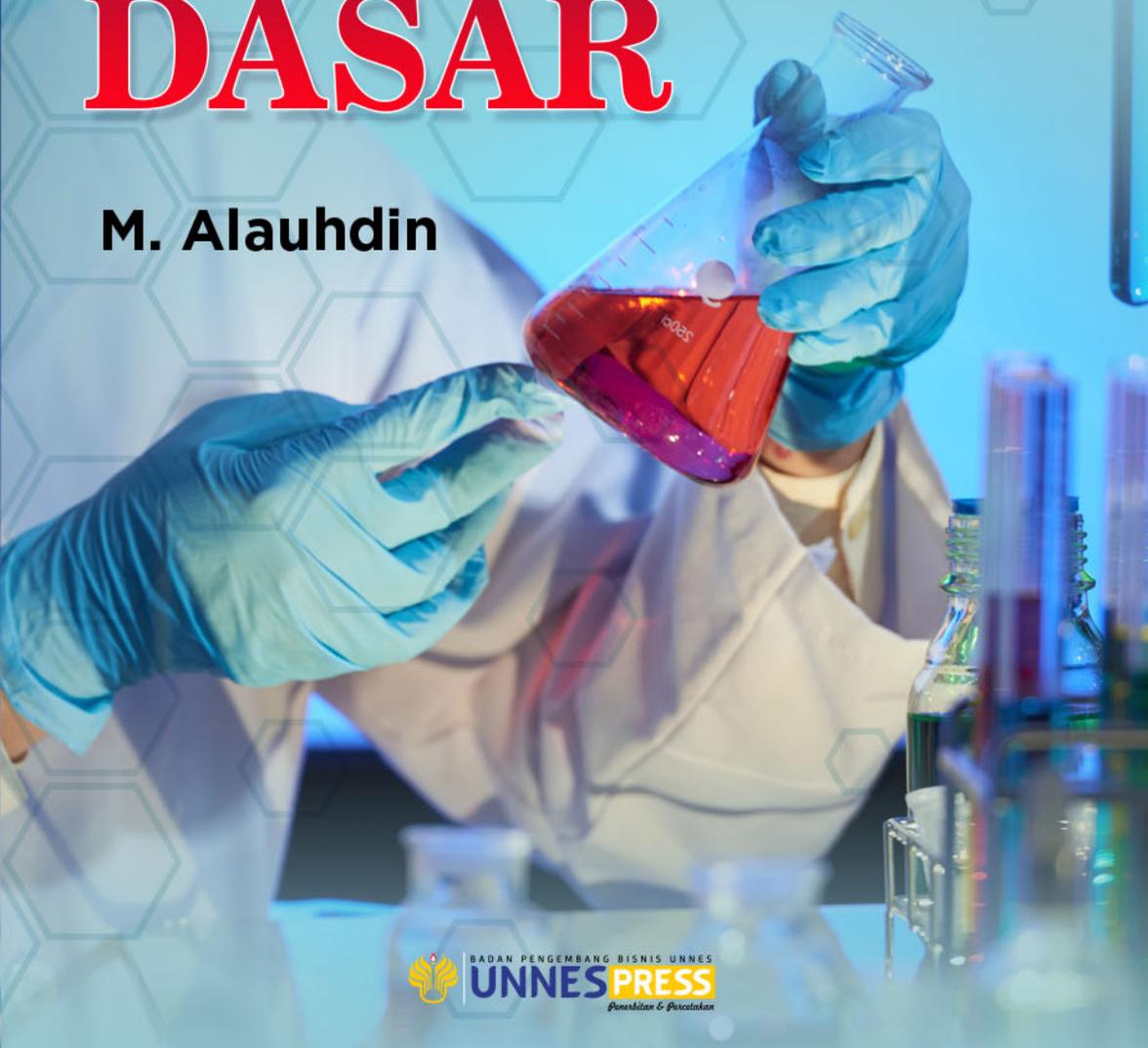


BUKU AJAR

KIMIA ANALITIK DASAR

M. Alauhdin



BADAN PENGEMBANG BISNIS UNNES
UNNES PRESS
Penerbitan & Persewaan

BUKU AJAR
KIMIA ANALITIK DASAR

M. Alauhdin

Diterbitkan oleh





Hak Cipta © pada penulis dan dilindungi Undang-Undang Penerbitan. Hak Penerbitan pada UNNES PRESS.

Dicetak oleh UNNES Press.

Jl. Kelud Raya No. 2 Semarang 50237 Telp./Tax. (024) 8415032.



Buku ini di bawah lisensi Creative Commons Atribusi Berbagi Serupa 4.0. Kondisi lisensi dapat dilihat pada <https://creativecommons.or.id/>

BUKU AJAR KIMIA ANALITIK DASAR

M. Alauhdin

vii + 190 hal. 23,5 cm.
Cetakan Pertama, 2020

e-ISBN 978-602-285-244-5
ISBN 978-602-285-245-2

Sanksi Pelanggaran Pasal 72 Undang-undang Nomor 19 Tahun 2002
Tentang Hak Cipta

1. Barangsiapa dengan sengaja melanggar dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam pasal 2 ayat (1) atau pasal 49 ayat (1) dan ayat (2) dipidana dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp. 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 5.000.000.000,00 (lima Milyar).
2. Barangsiapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan atau menjual, kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 50.000.000,00 (limapuluh juta rupiah).

PRAKATA

Alhamdulillah, atas ijin-Nya buku ini dapat diselesaikan. Awalnya, naskah buku ini hanya catatan pribadi sebagai bahan perkuliahan di kelas. Agar catatan tersebut dapat bermanfaat lebih luas, maka disusunlah dalam bentuk buku dengan struktur yang lebih sistematis dan bahasa yang lebih baik.

Ini adalah buku ajar untuk mata kuliah Kimia Analitik Dasar di Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang. Mata kuliah ini mengkaji teori-teori dasar kimia larutan seperti teori dissosiasi elektrolit, konsep asam-basa dan pH, buffer, hidrolisis, serta kelarutan dan hasil kali kelarutan. Teori-teori dasar tersebut selanjutnya diterapkan dalam analisis kimia konvensional baik untuk analisis kualitatif maupun analisis kuantitatif. Analisis kualitatif yang dimaksud adalah analisis kation dan anion, sedangkan analisis kuantitatif meliputi analisis titrimetri dan gravimetri. Selain di Program Studi Kimia, materi-materi tersebut biasanya juga diajarkan di program studi lain, seperti Program Studi Pendidikan Kimia atau Farmasi dengan nama mata kuliah yang mungkin berbeda-beda di setiap perguruan tinggi. Materi-materi dalam buku ini juga dapat diikuti oleh siswa-siswa SMA yang tertarik dengan ilmu kimia khususnya kimia analitik, misalnya bagi mereka yang akan mengikuti kompetisi-kompetisi bidang studi kimia. Sangat disarankan, para pembaca menambah informasi yang lebih lengkap pada sumber-sumber referensi yang ada pada setiap akhir bab, ataupun sumber-sumber lain yang relevan.

Ucapan terima kasih disampaikan kepada semua pihak yang telah membantu penyelesaian buku ini. Tentu, buku ini masih perlu penyempurnaan, oleh karena itu apabila ada diskusi, kritik, dan saran membangun untuk penyempurnaan dapat ditujukan ke alamat email m.alauhdin@mail.unnes.ac.id.

Semoga buku sederhana ini bermanfaat. Terima kasih.

Yogyakarta, Juli 2020

M. Alauhdin

DAFTAR ISI

PRAKATA	ii
DAFTAR ISI	iv
DESKRIPSI DAN CAPAIAN PEMBELAJARAN	
MATA KULIAH.....	vii
BAB I. PENGANTAR KIMIA ANALITIK	1
1. Analisis kualitatif dan kuantitatif	3
2. Tahapan-tahapan dalam analisis kimia	4
3. Pemilihan metode analisis	6
4. Peranan kimia analitik	8
5. Rangkuman.....	10
Daftar Pustaka	10
BAB II. KESETIMBANGAN KIMIA DALAM LARUTAN	11
1. Larutan.....	11
2. Kesetimbangan kimia	12
3. Dissosiasi air.....	14
4. Kesetimbangan ion kompleks.....	15
5. Rangkuman.....	18
Daftar Pustaka	18
BAB III. KONSEP ASAM DAN BASA.....	19
1. Teori asam-basa.....	19
2. Asam kuat dan asam lemah	22
3. Basa kuat dan basa lemah.....	25
4. Derajat ionisasi asam/basa.....	27
5. Konsep pH.....	29
6. Rangkuman.....	33
Soal Formatif.....	34
Daftar Pustaka	34
BAB VI. BUFFER, HIDROLISIS, DAN KELARUTAN.....	35
1. Larutan penyangga (buffer)	35
2. Hidrolisis	40
3. Kelarutan dan hasil kali kelarutan	43
4. Rangkuman.....	48
Soal Formatif.....	49
Daftar Pustaka	49

BAB V. ANALISIS KATION DAN ANION	50
1. Pendahuluan	50
2. Analisis kualitatif kation.....	54
3. Analisis kualitatif anion.....	68
4. Rangkuman.....	77
Soal Formatif.....	77
Daftar Pustaka	78
BAB VI. PENGANTAR TITRASI VOLUMETRI.....	79
1. Pendahuluan	79
2. Istilah-istilah dalam titrasi	81
3. Penggolongan titrasi	83
4. Satuan konsentrasi	86
5. Pembuatan larutan	91
6. Perhitungan dalam titrasi.....	92
7. Rangkuman.....	96
Soal Formatif.....	96
Daftar Pustaka	97
BAB VII. TITRASI ASAM-BASA.....	98
1. Pengantar titrasi asam-basa	98
2. Kurva titrasi.....	102
3. Indikator titrasi asam-basa.....	110
4. Titrasi pada sistem poliprotik	113
5. Titrasi campuran.....	114
6. Analisis Kjeldahl	118
7. Rangkuman.....	123
Soal Formatif.....	123
Daftar Pustaka	124
BAB VIII. TITRASI REDOKS	125
1. Pengantar Titrasi Redoks.....	125
2. Indikator titrasi redoks.....	133
3. Prereduksi.....	136
4. Kurva Titrasi Redoks.....	129
5. Titrasi Iodometri.....	133
6. Titrasi Iodimetri.....	142
7. Titrasi Permanganometri	144
8. Titrasi dengan oksidator lain	149
9. Titrasi Karl Fischer.....	151

10. Rangkuman.....	151
Soal Formatif.....	152
Daftar Pustaka	153
BAB IX. TITRASI PENGENDAPAN DAN TITRASI	
KOMPLEKS	154
1. Titrasi Pengendapan	154
2. Titrasi Kompleksometri.....	164
3. Rangkuman.....	171
Soal Formatif.....	171
Daftar Pustaka	172
BAB X. GRAVIMETRI	174
1. Metode Pengendapan.....	175
2. Gravimetri penguapan / evolusi.....	181
3. Elektrogravimetri.....	182
4. Rangkuman.....	185
Soal Formatif.....	186
Daftar Pustaka	187
INDEKS.....	188

DESKRIPSI DAN CAPAIAN PEMBELAJARAN MATA KULIAH

Deskripsi mata kuliah:

Mata kuliah ini mengkaji teori-teori dasar kimia larutan seperti teori dissosiasi elektrolit, konsep asam-basa dan pH, buffer, hidrolisis, serta kelarutan dan hasil kali kelarutan. Teori-teori dasar tersebut selanjutnya diterapkan dalam analisis kimia konvensional baik analisis kualitatif maupun analisis kuantitatif. Analisis kualitatif meliputi penggolongan, identifikasi, dan pemisahan kation dan anion, sedangkan analisis kuantitatif meliputi analisis titrimetri, dan gravimetri.

Capaian Pembelajaran Mata Kuliah (CPMK):

Mahasiswa diharapkan dapat menjelaskan dan menerapkan teori-teori dasar kimia larutan dalam analisis kimia konvensional untuk mengidentifikasi dan menentukan secara kualitatif dan kuantitatif keberadaan suatu spesi kimia melalui reaksi identifikasi anion dan kation, analisis titrimetri, dan gravimetri. Pada akhirnya, mahasiswa memperoleh pengalaman belajar yang berkesan serta mampu menerapkan dan mengkomunikasikan pengetahuannya dengan baik. Mahasiswa juga diharapkan mampu berpikir kritis, bekerja dengan teliti, bekerja sama, dan saling menghargai dalam kehidupan sehari-hari

BAB I

PENGANTAR KIMIA ANALITIK

Bab I ini merupakan pengantar untuk mata kuliah Kimia Analitik Dasar. Pada Bab ini disajikan penjelasan tentang perbedaan antara analisis kualitatif dan kuantitatif, kriteria suatu metode analisis, tahapan-tahapan dalam analisis kimia, dan beberapa contoh penerapan kimia analitik dalam berbagai bidang.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah mempelajari Bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan dan membedakan antara analisis kualitatif dan analisis kuantitatif
2. Menjelaskan dan menyimpulkan metode analisis yang baik menurut kriteria tertentu
3. Menjelaskan tahapan-tahapan umum dalam analisis kimia
4. Mencontohkan manfaat analisis kimia dalam berbagai bidang

Seringkali ilmu kimia secara sederhana dibagi menjadi kimia organik, kimia anorganik, kimia fisika, dan kimia analitik. Pembagian itu masih dapat diperdebatkan, karena pada kenyataannya banyak bagian-bagian itu saling beririsan dan saling terkait satu sama lain. Begitu juga dengan berkembangnya ilmu-ilmu kimia lain seperti kimia material, biokimia, kimia forensik, kimia medisinal yang merupakan ilmu-ilmu interdisiplin menjadikan pembagian tersebut terlalu sempit. Terlepas dari perdebatan yang ada, bab ini akan memberikan sekilas pengantar tentang fungsi, peran, dan pentingnya kimia analitik dalam khazanah keilmuan maupun dalam kehidupan manusia.

Sebagai bagian dari ilmu kimia, kimia analitik memiliki peran yang vital bagi perkembangan ilmu kimia maupun ilmu-ilmu lainnya. Kebutuhan

analisis kimia yang cepat dan valid sangat diperlukan oleh para ilmuwan, dokter, engineer, dan lain-lain. Contohnya pada analisis polutan di udara ataupun di perairan, dibutuhkan data kadar polutan *real-time* untuk misalnya mengambil keputusan terkait apa yang perlu dilakukan untuk mengatasinya. Atau untuk keperluan penyidikan (forensik), hasil analisis dibutuhkan dengan cepat untuk mencegah hal-hal yang tidak diharapkan. Pihak yang berwajib juga harus mengambil keputusan dalam waktu yang terbatas untuk menahan atau melepaskan terduga pelaku kejahatan, misalnya. Selain cepat dan valid, seringkali diperlukan pula metode analisis yang sifatnya *non-invasive*, *non-destructive*, mudah, dan murah.

Kimia analitik (*analytical chemistry*) merupakan salah satu bagian dari ilmu kimia yang terkait dengan pengembangan metode analisis yang sudah ada maupun merancang suatu metode baru untuk menghitung dan mempelajari fenomena-fenomena kimia. Selain itu, kimia analitik juga mengembangkan metode-metode analisis untuk memperluas cakupan sampel yang dapat dianalisis sehingga dapat diterapkan untuk sampel-sampel yang lebih kompleks, konsentrasi yang lebih kecil, dan atau waktu analisis yang lebih singkat. Dengan kata lain, kimia analitik mencakup penemuan dan penerapan konsep, prinsip dan strategi untuk menentukan karakteristik suatu spesi dan sistem kimia.

Kimia analitik dinyatakan juga sebagai cabang ilmu kimia yang terkait dengan pengetahuan tentang komponen, komposisi, struktur atau sifat-sifat dari suatu sistem material. Pengetahuan tersebut selanjutnya digunakan untuk mempelajari, mengontrol atau memprediksi behaviour/prilaku dari sistem material yang dipelajari (Gohshi, 1991).

Pengetahuan tentang teori-teori dasar kimia sangat diperlukan untuk dapat memahami dan mengembangkan konsep-konsep kimia analitik. Beberapa teori dasar dimaksud dibahas secara singkat dalam buku ini, terutama yang berkaitan langsung dengan analisis kualitatif maupun kuantitatif yang disajikan di sini. Banyak permasalahan dalam kimia analitik melibatkan analisis kualitatif dan analisis kuantitatif, meskipun kimia analitik tidak hanya mempelajari kedua jenis analisis tersebut. Pemahaman tentang teori-teori dasar diharapkan dapat menjadi landasan dalam memahami dan mengembangkan metode-metode analisis yang telah ada.

1. ANALISIS KUALITATIF DAN KUANTITATIF

Salah satu pekerjaan dalam kimia analitik adalah mengidentifikasi kandungan atau komposisi sampel atau zat yang dianalisis. Analisis semacam ini disebut dengan **analisis kualitatif**, yaitu suatu analisis untuk menentukan komponen-komponen yang terdapat dalam suatu sampel. Misalnya, analisis urine atlet untuk mengetahui ada tidaknya zat-zat penambah stamina atau tes narkoba untuk mengetahui seseorang mengkonsumsi zat adiktif atau tidak.

Banyak tahap-tahap awal kimia analitik dimulai dengan uji kimia sederhana untuk mengidentifikasi keberadaan ion-ion anorganik dan gugus fungsi organik. Meskipun sekarang telah banyak analisis kualitatif menggunakan metode-metode yang lebih maju, seperti spektroskopi infra merah, resonansi magnetik inti (NMR), dan spektrometri massa, uji-uji kimia sederhana masih dipelajari dan digunakan karena aspek kepraktisan dan pertimbangan ekonomi. Selain itu, uji-uji sederhana mampu memberikan hasil analisis yang bersifat mutlak, artinya hasil analisis dapat diperoleh tanpa zat rujukan (*reference substance*). Mempelajari metode-metode sederhana ini dapat juga digunakan sebagai dasar untuk memahami, mengembangkan, dan menciptakan metode-metode analisis yang lebih maju. Uji-uji kimia sederhana ini biasanya disebut dengan **analisis klasik atau konvensional**. Sedangkan analisis yang menggunakan peralatan yang lebih maju disebut dengan **analisis modern atau instrumental**.

Analisis konvensional didasarkan pada interaksi antara materi dengan materi. Cara-cara konvensional ini telah dikenal sejak awal perkembangan ilmu kimia analitik. Cara ini biasanya dilakukan melalui reaksi-reaksi kimia yang stoikiometrik dengan menggunakan peralatan yang sederhana. Sementara itu, analisis instrumental umumnya didasarkan pada interaksi antara materi dengan energi. Energi yang digunakan biasanya berupa radiasi elektromagnetik atau energi listrik. Cara ini berkembang seiring dengan perkembangan teknologi otomatisasi dan komputer. Pengukuran pada analisis instrumental umumnya menggunakan besaran-besaran fisika dalam penentuan jumlah atau komponen zat yang dianalisis, atau disebut juga sebagai cara non-stoikiometrik.

Selain analisis kualitatif, berdasarkan tujuan analisisnya dikenal juga **analisis kuantitatif**. Analisis ini dilakukan untuk menentukan banyaknya komponen yang terdapat dalam suatu sampel/bahan. Komponen ini dapat berupa unsur, ion, gugus fungsi atau senyawa. Jadi, setelah diketahui komponen-komponen yang terdapat dalam suatu sampel melalui analisis kualitatif, selanjutnya untuk mengetahui ada berapa banyak masing-masing komponen di dalam sampel tersebut, dilakukan analisis kuantitatif. Contoh analisis kuantitatif adalah analisis kadar gula dalam darah, analisis kadar polutan dalam suatu perairan atau analisis kandungan suatu zat aktif dalam obat. Banyak analisis dalam bidang farmasi, forensik, lingkungan, dan laboratorium industri melibatkan analisis kuantitatif untuk menentukan konsentrasi suatu spesi dalam sampel yang kompleks.

Buku ini akan membahas teori-teori dasar kimia analitik serta penerapannya dalam analisis kualitatif dan kuantitatif melalui cara-cara klasik atau konvensional khususnya titrasi volumetri dan gravimetri.

2. TAHAPAN-TAHAPAN DALAM ANALISIS KIMIA

Apakah air sumur di suatu tempat aman untuk dijadikan sumber air minum? Apakah kewajiban uji emisi bagi kendaraan bermotor dapat mengurangi polusi udara? Apakah suatu sampel makanan layak dan aman untuk dikonsumsi? Untuk menjawab pertanyaan-pertanyaan ini dengan tepat diperlukan analisis kimia. Seorang ahli kimia analitik harus mampu menerjemahkan pertanyaan-pertanyaan itu menjadi suatu pertanyaan atau permasalahan yang dapat diselesaikan melalui analisis secara kimia. Selanjutnya, ia harus dapat memilih atau menemukan suatu prosedur yang tepat untuk melakukan pengukuran dan perhitungan guna menjawab pertanyaan-pertanyaan tadi. Apabila analisis telah selesai, seorang ahli kimia analitik harus mampu menerjemahkan hasil perhitungannya menjadi sesuatu yang dapat dipahami dengan mudah oleh orang lain yang berkepentingan.

Analisis terhadap suatu komponen yang sama tetapi berasal dari sumber yang berbeda membutuhkan perlakuan yang berbeda. Misalnya pada analisis kadar alkohol dalam darah dan dalam minuman. Proses pengambilan contoh dan penyiapan sampelnya akan berbeda, meskipun metode pengukurannya sama. Suatu proses analisis yang baik akan melalui

beberapa langkah. Berikut ini adalah langkah-langkah umum dalam proses analisis kimia.

1. Memformulasikan pertanyaan/permasalahan, yaitu menerjemahkan permasalahan yang ada menjadi suatu pertanyaan yang spesifik yang dapat dijawab/diselesaikan melalui perhitungan-perhitungan kimia.

Misalnya untuk pertanyaan, Apakah suatu sampel makanan layak dan aman untuk dikonsumsi? Maka pertanyaan yang lebih spesifik adalah (1) bahan-bahan kimia apa yang terkandung dalam makanan tersebut? (2) berapakah kandungan atau konsentrasi masing-masing bahan kimia dimaksud?

2. Pemilihan prosedur

Pada tahap ini perlu dilakukan pencarian literatur untuk menemukan prosedur yang sesuai atau apabila diperlukan, dapat pula dilakukan pengembangan prosedur yang telah ada agar sesuai dengan perhitungan yang diperlukan. Kemungkinan terdapat beberapa prosedur yang dapat diterapkan, salah satu prosedur dapat dipilih dengan beberapa pertimbangan. Beberapa hal yang dapat dijadikan pertimbangan diantaranya jenis dan jumlah bahan yang akan dianalisis, ketepatan dan ketelitian yang diinginkan, lamanya waktu yang diperlukan, dan peralatan yang tersedia.

3. Pengambilan contoh (*sampling*)

Tahap ini adalah memilih sampel yang representatif, yang dapat mewakili seluruh sampel (populasi) yang akan dianalisis. Pengambilan sampel ini sangat penting karena pemilihan atau pengambilan sampel yang tidak tepat akan menyebabkan hasil analisis yang tidak valid.

Sampel dapat dibedakan menjadi sampel homogen dan heterogen. Sampel homogen adalah sampel yang komposisinya sama di bagian/tempat manapun. Sedangkan sampel heterogen adalah sampel yang komposisinya di setiap bagian/tempat berbeda satu sama lain.

4. Penyiapan sampel

Banyak permasalahan kimia analitik dimulai dari obyek yang tidak cocok untuk eksperimen di laboratorium, misalnya, sampel analisis dapat berupa air di sungai atau danau, jaringan tubuh manusia, satu

kontainer bahan makanan, dan lain-lain. Oleh karena itu diperlukan penyiapan sampel agar sampel yang telah diambil sesuai dengan prosedur analisis di laboratorium yang telah dipilih.

Pada tahap ini bulk sampel diekstrak sehingga diperoleh sampel yang homogen dan dapat dianalisis di laboratorium. Sampel dapat diperlakukan sedemikian rupa misalnya melalui pengeringan, pelarutan, pengaturan pH, oksidasi/reduksi, dll sehingga siap untuk dianalisis di laboratorium.

Penyiapan sampel ini juga dapat berupa pemisahan bahan-bahan pengganggu atau isolasi komponen yang akan dianalisis. Pemisahan ini kadang diperlukan karena bahan-bahan pengganggu dimaksud dapat ikut bereaksi atau mengganggu proses pengukuran.

5. Pengukuran

Pada tahap ini dilakukan pengukuran konsentrasi. Pengulangan juga perlu dilakukan untuk mendapatkan ketidakpastian pengukuran dan mengantisipasi kesalahan (*error*) dalam pengukuran.

6. Pelaporan dan interpretasi hasil

Hasil analisis perlu disajikan dalam format yang mudah dipahami dan disesuaikan dengan pembacanya. Kadang hasil analisis dibaca oleh orang-orang yang khusus, namun kadang hasil tersebut ditujukan untuk khalayak umum.

7. Menarik kesimpulan

Penarikan kesimpulan ini kadang dilakukan tanpa melibatkan analisis, misalnya oleh bagian produksi di suatu pabrik untuk meningkatkan efisiensi produksi, atau oleh pengambil kebijakan untuk mengeluarkan suatu keputusan. Oleh karena itu, pelaporan dan interpretasi hasil harus dilakukan dengan sebaik-baiknya agar tidak terjadi kesalahan persepsi.

3. PEMILIHAN METODE ANALISIS

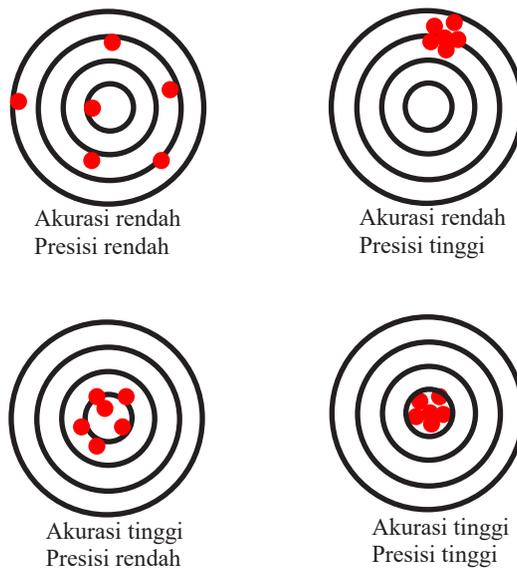
Ada banyak metode analisis, baik untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif. Seorang ahli kimia analitik atau analisis kimia harus mampu memilih metode yang paling tepat untuk sampel yang akan dianalisis.

Beberapa kriteria dapat digunakan sebagai pertimbangan pemilihan metode. Suatu metode analisis yang baik seharusnya memenuhi beberapa kriteria, yaitu:

- a. Kepekaan atau sensitivitas (*sensitivity*), yaitu kemampuan suatu metode untuk mendeteksi atau menentukan kadar suatu analit dalam konsentrasi sekecil mungkin. Semakin kecil konsentrasi yang dapat ditetapkan berarti metode tersebut semakin peka.
- b. Ketelitian atau akurasi (*accurate*), yaitu kemampuan suatu metode untuk menghasilkan nilai rata-rata (mean) yang sama atau sangat dekat dengan nilai sebenarnya (*true value*).
- c. Ketepatan atau presisi (*precision*), yaitu kemampuan suatu metode untuk memberikan hasil yang (hampir) sama satu sama lain dalam suatu seri pengukuran. Ketepatan ini dapat dinilai dari dua hal, yaitu:
 - a. Keterulangan (*repeatability*) yaitu ketepatan yang diperoleh dari kondisi percobaan yang sama (berulang) baik orangnya, peralatannya, tempatnya, maupun waktunya
 - b. Ketertiruan (*reproducibility*) yaitu ketepatan yang diperoleh dari kondisi percobaan yang berbeda baik orangnya, peralatannya, tempatnya, maupun waktunya.
- d. Selektivitas, yaitu kemampuan suatu metode untuk mengukur analit tertentu dalam campuran yang kompleks tanpa interferensi atau gangguan dari komponen-komponen lain dalam campuran tersebut.
- e. Praktis, artinya metode dimaksud mudah dilakukan serta tidak banyak memerlukan waktu dan biaya. Syarat waktu seringkali diperlukan untuk sampel-sampel yang tidak stabil atau untuk hasil analisis yang diperlukan secara cepat. Syarat biaya dapat mencakup peralatan, reagen, dan pelarut, serta energi yang dibutuhkan untuk menjalankan metode dimaksud.

Suatu metode analisis diharapkan memenuhi semua kriteria tersebut. Namun, pada kenyataannya hal tersebut sulit dipenuhi. Untuk itu, sifat-sifat sampel atau analit dapat digunakan sebagai pertimbangan kriteria apa

yang harus diutamakan. Apabila konsentrasi analit sangat kecil, misalnya dalam analisis unsur kelumit (*trace analysis*), maka kepekaan metode merupakan kriteria utama yang harus diperhatikan pada pemilihan metodenya. Sementara itu, sampel yang diketahui banyak mengandung komponen-komponen lain selain analit, selektivitas metode perlu diutamakan. Secara umum, suatu metode yang dipilih diharapkan sekurang-kurangnya memenuhi kriteria ketepatan, ketelitian, dan selektif.



Gambar 1.1. Diagram yang menggambarkan presisi dan akurasi

4. PERANAN KIMIA ANALITIK

Seorang ahli kimia analitik (*analytical chemist*) dapat berperan tidak hanya dalam bidang keilmuan kimia saja, namun juga untuk bidang-bidang ilmu lainnya. Suatu proses analisis, termasuk analisis kimia merupakan bagian penting dari suatu aktivitas riset. Oleh karena itu, kimia analitik dapat berkontribusi dalam berbagai bidang keilmuan misalnya ilmu lingkungan, kedokteran, farmasi, forensik, astronomi, material, pertanian, geologi, dan lain-lain.

Berikut adalah beberapa contoh penerapan kimia analitik dalam beberapa bidang.

Kadar polutan atau zat pencemar digunakan sebagai parameter polusi, baik polusi udara, air, maupun tanah. Kadar polutan ini dapat ditentukan dengan analisis kimia, misalnya kadar CO, CO₂, SO₂, dan NO_x di atmosfer dapat ditentukan dengan spektrofotometer infra merah atau dengan kromatografi gas. Demikian juga dengan kualitas air di suatu perairan, parameter-parameter seperti pH, COD, BOD, dan DO dapat ditentukan melalui analisis kimia. Ada tidaknya pencemaran akibat penggunaan pestisida dalam pertanian juga dapat diamati dengan analisis kimia.

Dalam industri, suatu perusahaan selalu menjaga kualitas produknya agar dipercaya oleh konsumennya. Untuk itu, suatu produk, misalnya obat, selalu dikontrol kualitasnya. Salah satunya adalah dengan menguji berapakah kandungan zat aktif dalam obat tersebut, apakah telah sesuai dengan dosisnya? Atau untuk suatu produk makanan, apakah komposisinya telah sesuai dengan yang diharapkan? Apakah produk makanan tersebut bebas dari zat-zat berbahaya dan dilarang? Semua itu melibatkan analisis kimia. Kontrol kualitas dapat pula dilakukan dengan menganalisis bahan bakunya, apakah bahan bakunya baik atau tidak, dapat dianalisis terlebih dahulu secara kimia sebelum diolah lebih lanjut.

Kimia analitik juga berperan dalam ilmu forensik, misalnya untuk mengidentifikasi barang bukti. Misalnya dalam barang bukti kasus narkoba, kimia analitik dapat membuktikan secara rinci narkoba jenis apakah yang terkandung dalam barang bukti yang disita. Dengan mengetahui secara rinci, penyidik dapat menelusuri asal-usul barang dimaksud, siapa produsennya maupun jaringan peredarannya.

Dalam bidang pertanian, misalnya. Kandungan pestisida pada hasil panen dapat dianalisis secara kromatografi, misalnya dengan HPLC (*high performance liquid chromatography*). Demikian pula kandungan unsur-unsur logam dalam pupuk misalnya kalium dan seng dapat dianalisis dengan spektrometer serapan atom. Dengan spektrometer serapan atom, seorang ahli kimia analitik juga dapat menganalisis kadar logam dalam kuku atau rambut untuk mengetahui ada tidaknya akumulasi logam-logam dimaksud dalam tubuh manusia.

5. RANGKUMAN

Kimia analitik (*analytical chemistry*) berbeda dengan analisis kimia (*chemical analysis*). Kimia analitik memiliki cakupan yang lebih luas yang meliputi aspek teori dan praktik dalam pemanfaatan dan pengembangan analisis kimia. Analisis kimia dapat dilakukan dengan berbagai metode dengan tahapan-tahapan tertentu, namun metode yang baik harus memenuhi beberapa kriteria yaitu sensitif, selektif, presisi, akurat dan praktis. Pemenuhan kriteria-kriteria tersebut dapat disesuaikan dengan kondisi sampel yang akan dianalisis, karena tidak mudah untuk memenuhi semua kriteria. Pada penerapannya, kimia analitik memiliki peranan dalam berbagai bidang ilmu, seperti ilmu lingkungan, kedokteran, pertanian, forensik, astronomi, material, geologi, dan lain-lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Gohshi, Y. 1991. Instrumentation Chemistry - a Versatile Strategy. *Trend Anal. Chem.* Vol. 10, No. 7, Hal. 202-206.
- Harris, D. C. 1998. *Quantitative Chemical Analysis*. Fifth edition. New York: W. H. Freeman and Company.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
- Kissinger, P. T. 1992. Analytical chemistry What is it? Who needs it? Why teach it? *Trend Anal. Chem.* Vol. 11, No. 2, Hal. 54-57.
- Mursyidi, A. dan Rohman A. (Ed). *Pengantar Kimia Farmasi Analisis Volumetri dan Gravimetri*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.

BAB II

KESETIMBANGAN KIMIA DALAM LARUTAN

Bab ini diawali dengan pembahasan singkat tentang larutan, kemudian diikuti dengan kesetimbangan kimia secara umum, disosiasi air, dan kesetimbangan ion kompleks.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

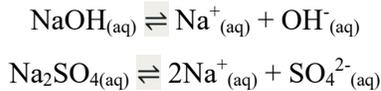
Setelah mempelajari Bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan konsep larutan elektrolit,
2. Menjelaskan konsep kesetimbangan kimia dalam larutan,
3. Menjelaskan konsep kesetimbangan ion kompleks

Metode-metode analisis yang dibahas dalam buku ini, yaitu titrasi dan gravimetri, merupakan aplikasi dari prinsip-prinsip kimia larutan. Oleh karena itu pengetahuan mengenai dasar-dasar kimia larutan mutlak diperlukan untuk dapat memahami dengan baik metode-metode tersebut.

1. LARUTAN

Larutan adalah suatu sistem homogen yang tersusun atas zat pelarut (*solvent*) dan zat terlarut (*solute*). Zat terlarut dapat berupa zat tunggal ataupun campuran. Pada buku ini hanya dibahas larutan dengan pelarut air (*aqueous*). Jika ditinjau dari sifat hantaran listriknya, larutan dapat dibedakan menjadi larutan elektrolit dan larutan non-elektrolit. Larutan elektrolit mengandung zat terlarut yang dapat terdisosiasi menjadi ion-ionnya, sedangkan zat terlarut dalam larutan non-elektrolit tidak terdisosiasi. Hampir semua zat anorganik, seperti asam, basa, dan garam, dalam air membentuk larutan elektrolit. NaOH dan Na₂SO₄, misalnya, dalam larutannya akan terdisosiasi menjadi ion-ionnya,



Sementara itu, zat-zat organik seperti glukosa, etanol, urea, termasuk golongan non-elektrolit.

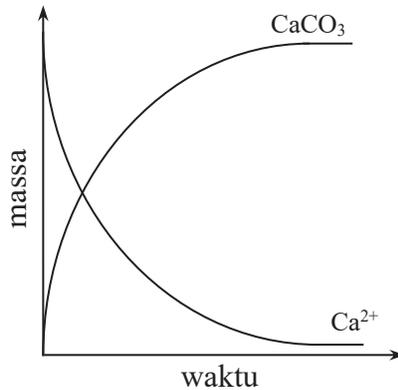
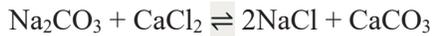
Karena terdissosiasi menjadi ion-ionnya inilah yang menyebabkan larutan elektrolit dapat menghantarkan listrik. Semakin besar konsentrasi ion dalam larutan, maka semakin besar pula sifat hantaran listriknya. Besarnya konsentrasi ion dalam larutan sangat tergantung dari besar kecilnya derajat disosiasi (α). Derajat disosiasi ini menyatakan perbandingan antara banyaknya zat yang terdissosiasi dengan banyaknya zat total atau mula-mula. Berdasarkan derajat disosiasinya, larutan elektrolit dapat dibedakan menjadi dua, yaitu larutan elektrolit kuat dan larutan elektrolit lemah. Larutan elektrolit kuat dapat terdissosiasi hampir sempurna atau nilai $\alpha \sim 1$, sedangkan larutan elektrolit lemah hanya terdissosiasi sebagian, dengan $\alpha < 1$.

$$\alpha = \frac{\text{banyaknya zat yang terdissosiasi}}{\text{banyaknya zat total}}$$

2. KESETIMBANGAN KIMIA

Apabila kita mencampurkan larutan Na_2CO_3 dan CaCl_2 , keduanya akan bereaksi menghasilkan NaCl dan CaCO_3 . Jika massa Ca^{2+} yang tersisa dan massa CaCO_3 yang terbentuk selama reaksi dihitung dan disajikan dalam suatu grafik maka akan diperoleh grafik seperti pada Gambar 2.1. Pada awal reaksi massa Ca^{2+} berkurang dan massa CaCO_3 bertambah. Selanjutnya reaksi akan mencapai suatu titik dimana tidak ada lagi perubahan massa kedua spesies itu. Kondisi ini disebut dengan kesetimbangan.

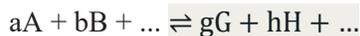
Secara makroskopik sistem yang telah setimbang akan terlihat statis, namun secara mikroskopik reaksi tetap berlangsung karena reaksi ini bersifat reversible (dapat balik). Reaksi reversible berlangsung dalam dua arah yang ditunjukkan dengan dua anak panah pada persamaan reaksinya.



Gambar 2.1. Perubahan massa Ca^{2+} dan padatan CaCO_3 selama pengendapan CaCO_3

Pada awalnya, ketika Na_2CO_3 dan CaCl_2 dicampurkan hanya reaksi ke kanan yang berlangsung, akan tetapi sesaat setelah CaCO_3 terbentuk, reaksi baliknya segera terjadi. Selanjutnya laju reaksi ke kanan akan semakin menurun karena konsentrasi Na_2CO_3 dan CaCl_2 semakin berkurang. Sebaliknya, laju reaksi ke kiri semakin cepat sehingga pada suatu waktu reaksi ke arah kanan dan ke arah kiri akan berlangsung dengan laju yang sama. Kondisi ini disebut dengan kesetimbangan dinamik.

Rasio konsentrasi produk dan reaktan untuk setiap reaksi pada kondisi kesetimbangan nilainya konstan pada temperatur tetap. Rasio ini disebut dengan konstanta kesetimbangan (K). Untuk reaksi:



konstanta kesetimbangannya dinyatakan:

$$K_c = \frac{[\text{G}]^g [\text{H}]^h \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots}$$

'c' mengindikasikan konsentrasi.

Sebenarnya, konstanta kesetimbangan lebih tepat dinyatakan dengan aktivitas (a), bukan konsentrasi. Penggunaan konsentrasi seperti pada persamaan di atas, artinya pengaruh kekuatan ion pada suatu reaksi kimia diabaikan. Pendekatan ini dapat dilakukan pada larutan encer. Aktivitas suatu spesi x (a_x) adalah hasil kali konsentrasi x (C_x) dengan koefisien aktivitasnya (γ_x). Aktivitas adalah besaran termodinamika yang diperkenalkan oleh Gilbert N. Lewis.

$$a_x = C_x \gamma_x$$

Koefisien aktivitas menunjukkan besarnya deviasi dari keadaan ideal. Jika koefisien aktivitas suatu spesi 1 (satu), artinya dalam keadaan ideal, sehingga $a = C$.

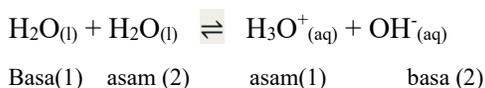
Kekuatan ion (μ) adalah hasil perhitungan dari konsentrasi total ion-ion dalam larutan. Semakin tinggi muatan suatu ion maka pengaruhnya terhadap kekuatan ion akan semakin besar. Pada kekuatan ion yang rendah, koefisien aktivitas akan mendekati 1 sehingga konstanta kesetimbangan termodinamika akan mendekati konstanta kesetimbangan 'konsentrasi' (K_c).

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

C_i adalah konsentrasi ion ke- i dan z_i adalah muatannya. Kekuatan ion suatu larutan akan naik apabila ditambah dengan garam inert, yaitu garam yang tidak berreaksi dengan senyawa yang diamati.

3. DISSOSIASI AIR

Air, H_2O sekalipun murni mengandung ion-ion dengan konsentrasi yang sangat kecil. Dissosiasi air menjadi ion-ionnya disebut dengan *self-ionisation* dan menghasilkan ion hidronium (H_3O^+) dan ion hidroksida (OH^-).



Reaksi dissosiasi ini bersifat dapat balik (*reversible*), namun faktanya reaksi ke kiri lebih signifikan daripada reaksi ke kanan. Pada persamaan

reaksi tersebut, asam (1) dan basa (2) jauh lebih kuat daripada asam(2) dan basa(1).

Konstanta kesetimbangan reaksi disosiasi air dapat dituliskan:

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

Konstanta kesetimbangan disosiasi air ini secara khusus disimbolkan dengan K_w . Pada air murni $[H_3O^+] = [OH^-]$ dan pada 25°C besarnya adalah $1,0 \times 10^{-7}$ M, sehingga pada 25°C,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Nilai K_w ini berlaku tidak hanya untuk air murni, tetapi untuk semua larutan dalam air pada 25°C.

Catatan 1: konsentrasi H^+ dan OH^- dalam air (H_2O)

Apakah disosiasi air selalu menghasilkan 10^{-7} M H^+ dan 10^{-7} M OH^- ?

Tidak. Faktanya, konsentrasi 10^{-7} M tersebut diperoleh hanya pada air murni tanpa adanya asam atau basa. Pada larutan HBr 10^{-4} M, pH = 4 dan konsentrasi OH^- dapat dihitung,

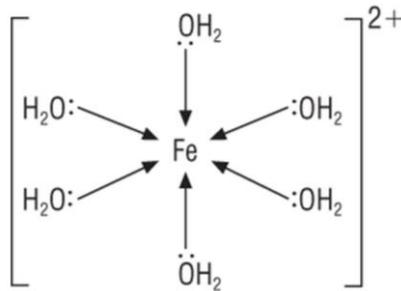
$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-10} \text{ M}$$

Dalam larutan HBr tersebut, satu-satunya sumber OH^- dalam larutan adalah dari disosiasi air. Jadi, jika air menghasilkan 10^{-10} M OH^- , maka H^+ dari air juga 10^{-10} M karena satu H^+ untuk setiap satu OH^- . Dalam larutan HBr 10^{-4} M, disosiasi air hanya menghasilkan 10^{-10} M OH^- dan 10^{-10} M H^+ , bukan 10^{-7} M.

Berapakah konsentrasi H^+ dan OH^- yang dihasilkan dari disosiasi H_2O dalam larutan NaOH 10^{-2} M?

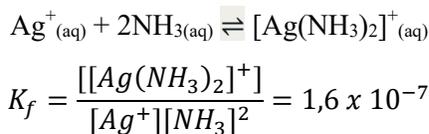
4. KESETIMBANGAN ION KOMPLEKS

Ion kompleks adalah suatu kation atau anion poliatomik yang tersusun oleh ion logam sebagai ion pusat yang mengikat molekul-molekul atau ion-ion lain melalui mekanisme donor-akseptor elektron (Gambar 2.2). Molekul atau ion yang diikat oleh ion pusat disebut dengan ligan.



Gambar 2.2. Ion kompleks $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Contoh ion kompleks ini terdiri dari Fe^{2+} sebagai ion pusat dan 6 molekul H_2O sebagai ligan. Masing-masing molekul H_2O membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan Fe^{2+} melalui pasangan elektron bebas pada atom oksigennya.

Konstanta kesetimbangan ion kompleks dinyatakan dengan konstanta pembentukan (K_f). Konstanta pembentukan ion kompleks adalah konstanta kesetimbangan yang menjelaskan pembentukan suatu ion kompleks dari ion pusat dan ligan. Misalnya untuk reaksi,

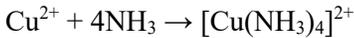


Kebalikan dari reaksi di atas adalah suatu reaksi disosiasi dan konstanta kesetimbangannya disebut dengan konstanta disosiasi, K_d , yang merupakan kebalikan dari K_f .

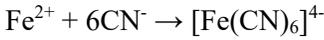
$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \times 10^{-3}$$

Dibandingkan dengan konstanta kesetimbangan lain, K_f biasanya memiliki nilai yang sangat besar (Tabel 3.2). Hal ini mempengaruhi pendekatan yang digunakan dalam perhitungannya. Dengan nilai K_f yang tinggi, maka reaksi yang terjadi dapat diasumsikan berlangsung sempurna (ke arah produk) dan perubahan yang terjadi pada arah sebaliknya adalah sangat kecil.

Analisis kualitatif seringkali melibatkan pembentukan ion kompleks yang biasanya dapat diamati dengan perubahan warna larutan, misalnya:



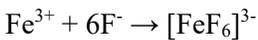
Biru biru tua



Hijau kuning



Hijau biru

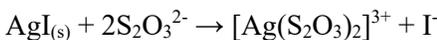
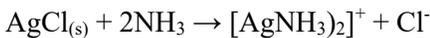


Kuning tak berwarna

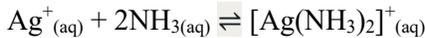
Tabel 2.1. Konstanta pembentukan ion kompleks (K_f)

Rumus	K_f	Rumus	K_f
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$5,6 \times 10^{18}$	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	8×10^{29}
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$2,0 \times 10^{30}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$6,3 \times 10^2$	$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$3,0 \times 10^4$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,3 \times 10^7$	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$3,8 \times 10^{14}$
$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^3$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4,6 \times 10^{17}$

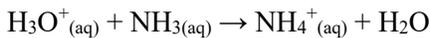
Selain itu, pembentukan ion kompleks juga dapat meningkatkan kelarutan sehingga suatu endapan yang telah terbentuk dapat larut kembali karena membentuk ion kompleks, misalnya:



$\text{AgCl}_{(s)}$ tidak larut dalam air. Namun, apabila $\text{NH}_{3(aq)}$ ditambahkan ke dalam $\text{AgCl}_{(s)}$, maka akan membentuk senyawa koordinasi $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{(s)}$. Senyawa ini larut dalam air dengan membentuk ion kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Reaksi yang terjadi sebenarnya melibatkan dua kesetimbangan sekaligus yaitu:



Ion kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ stabil sehingga kesetimbangan kedua bergeser jauh ke kanan. Hal ini mengakibatkan konsentrasi Ag^+ pada kesetimbangan rendah sehingga $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ tidak mencapai nilai K_{sp} , AgCl tetap sebagai larutan. Selanjutnya, apabila pada sistem ini ditambahkan asam nitrat, $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, maka NH_3 bebas dalam larutan akan dinetralkan oleh asam kuat HNO_3 .



Untuk mengganti NH_3 yang hilang akibat reaksi netralisasi di atas, kesetimbangan kedua akan bergeser ke kiri yang akan menaikkan $[\text{Ag}^+]$. Apabila kenaikan $[\text{Ag}^+]$ cukup tinggi dan $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ mampu melewati harga K_{sp} AgCl maka endapan AgCl akan kembali terbentuk. Reaksi-reaksi ini digunakan dalam identifikasi dan pembuktian keberadaan kation Ag^+ dalam analisis kualitatif.

5. RANGKUMAN

Reaksi kesetimbangan adalah suatu sistem dinamik, artinya reaksi tetap berjalan dalam dua arah, ke arah produk dan ke arah reaktan, dengan laju yang sama. Dengan demikian, rasio konsentrasi produk dan reaktan untuk setiap reaksi pada kondisi kesetimbangan nilainya konstan pada temperatur tetap. Air mengalami disosiasi menjadi ion-ionnya, reaksi disosiasi ini bersifat dapat balik (*reversible*), meskipun faktanya reaksi ke kiri lebih signifikan daripada reaksi ke kanan. Konstanta kesetimbangan disosiasi air (K_w) pada 25°C besarnya 1×10^{-14} .

DAFTAR PUSTAKA

- McMurry, J. dan Fay, R. C. 2004. *Chemistry*. Fourth edition. Prentice-Hall.
- Vogel, A. I. 1985. *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. London: Longman Group Limited.

BAB III

KONSEP ASAM DAN BASA

Bab ini membahas tentang teori klasik asam-basa dan konsep pH. Teori asam-basa yang dibahas adalah teori asam-basa Arrhenius, Brønsted-Lowry, dan Lewis.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah mempelajari Bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan dan menerapkan teori asam-basa Arrhenius, Brønsted-Lowry, dan Lewis
2. Menjelaskan dan menerapkan tetapan kesetimbangan asam dan basa, serta konsep pH dalam suatu larutan,

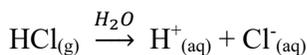
1. TEORI ASAM-BASA

Hingga saat ini, beberapa teori asam-basa telah dikemukakan oleh para ahli. Buku ini akan lebih banyak meninjau keadaan suatu zat dalam bentuk larutan dalam air (*aqueous*), khususnya sebagai larutan encer atau ideal. Oleh karena itu, pembahasan tentang asam-basa akan lebih banyak menganut teori asam-basa Arrhenius dan Bronsted-Lowry. Sebagai tambahan, teori asam-basa Lewis juga dibahas secara singkat.

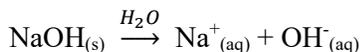
a. Asam-basa Arrhenius

Teori asam-basa ini dikembangkan oleh Svante Arrhenius sebagai bagian dalam kajiannya tentang disosiasi elektrolitik. Menurut teori ini asam adalah suatu zat yang apabila dilarutkan ke dalam air akan melepaskan ion H^+ , sedangkan basa adalah suatu zat yang jika dilarutkan ke dalam air akan melepaskan ion OH^- .

Misalnya HCl dilarutkan ke dalam air, maka molekul-molekul HCl akan terionisasi menghasilkan ion-ion H^+ sebagai salah satu produknya. Dengan demikian HCl merupakan suatu asam.



Sementara itu, apabila NaOH dilarutkan dalam air akan terdissosiasi menjadi Na^+ dan OH^- .



Dengan demikian, NaOH adalah suatu basa.

Meskipun cukup berhasil dalam membedakan antara asam dan basa, teori ini memiliki keterbatasan. Misalnya, bagaimana menjelaskan sifat basa lemah pada NH_3 , dimanakah OH^- pada NH_3 ?

Keterbatasan teori ini disebabkan oleh tidak diperhitungkannya peran pelarut dalam ionisasi zat terlarut. Untuk mengatasi keterbatasan ini, dikembangkanlah teori asam-basa lain yang diharapkan mampu mengatasi kelemahan teori yang sudah ada.

b. Asam-basa Brønsted-Lowry

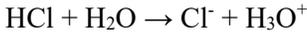
Pada tahun 1923, J. N. Brønsted di Denmark dan T. M. Lowry di Britania Raya secara terpisah mengusulkan suatu teori baru asam-basa. Dalam teori mereka, asam adalah suatu zat yang dapat memberikan proton (H^+) atau donor proton, sedangkan basa adalah suatu zat yang dapat menerima proton (H^+) atau akseptor proton. Dengan teori ini, sifat basa ammonia (NH_3) dapat dijelaskan dengan memperhitungkan keberadaan pelarut, H_2O , dalam sistem.



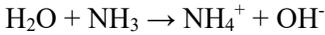
basa (1) asam (2) asam(1) basa(2)

Pada persamaan reaksi di atas, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ dan $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ masing-masing disebut sebagai pasangan asam-basa konjugasi. Pada pasangan pertama, NH_3 berperan sebagai basa dan NH_4^+ sebagai asam konjugasinya. Sementara pada pasangan kedua, H_2O adalah asam dan OH^- adalah basa konjugasinya.

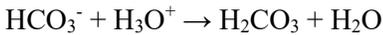
Teori Bronsted-Lowry mampu menjelaskan keberadaan suatu spesi yang dapat berperan sebagai asam maupun sebagai basa, yang disebut dengan amfiprotik. Hal ini tidak dapat ditunjukkan oleh Teori Arrhenius. Contoh yang paling umum dari spesi amfiprotik adalah air. Air berperan sebagai basa ketika berreaksi dengan suatu asam seperti HCl, misalnya.



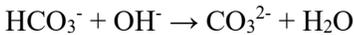
dan berperan sebagai asam ketika berreaksi dengan suatu basa misalnya NH_3 .



Contoh lainnya adalah ion hidrogen karbonat, HCO_3^- , yang berperan sebagai basa pada reaksi

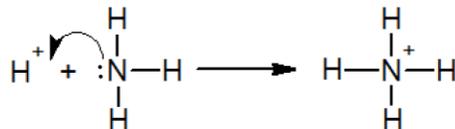


Atau sebagai asam pada reaksi

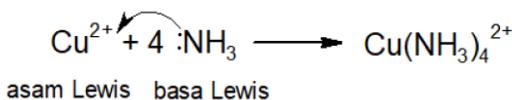


c. Asam-basa Lewis

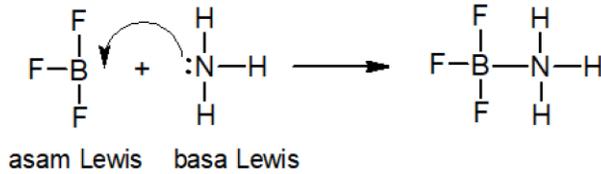
Pada tahun yang sama, 1923, saat Brønsted dan Lowry mengusulkan konsep asam-basanya, seorang kimiawan Amerika, Gilbert. N. Lewis mengusulkan konsep asam-basa yang lebih umum. Lewis mengamati bahwa ketika suatu basa menerima proton (H^+), basa tersebut akan membagi pasangan elektron bebasnya untuk membentuk ikatan kovalen dengan proton.



Pada reaksi ammonia tersebut, proton berperan sebagai penerima (akseptor) pasangan elektron dan molekul ammonia berperan sebagai pemberi (donor) pasangan elektron. Dengan demikian, menurut teori Lewis, asam adalah akseptor pasangan elektron, sedangkan basa adalah donor pasangan elektron. Dengan definisi ini, asam bukan hanya H^+ atau spesi yang menghasilkan H^+ . Semua spesi yang dapat menerima pasangan elektron, termasuk kation-kation dan molekul netral yang memiliki orbital kosong dapat disebut sebagai asam Lewis. Misalnya, Cu^{2+} .



Contoh umum untuk asam lewis yang berupa molekul netral adalah boron trifluorida, BF_3 . Orbital kosong boron dapat menerima elektron dari basa Lewis seperti NH_3 .

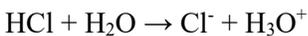


Tabel 3.1. Sifat asam dan basa menurut Arrhenius, Brønsted -Lowry, dan Lewis

Teori	Asam	Basa
Arrhenius	Melepaskan proton (H^+)	Melepaskan ion OH^-
Brønsted-Lowry	Donor proton (H^+)	Akseptor proton (H^+)
Lewis	Akseptor elektron	Donor elektron

2. ASAM KUAT DAN ASAM LEMAH

Dengan teori asam-basa Bronsted-Lowry, kekuatan suatu asam dapat dijelaskan berdasarkan kemudahannya mendonorkan proton kepada pelarut. Reaksi suatu asam dengan pelarut dinamakan dengan reaksi disosiasi asam. Asam-asam kuat, seperti asam klorida HCl , akan memberikan hampir semua protonnya kepada molekul-molekul pelarut (terdisosiasi sempurna). Reaksinya ditandai dengan tanda panah tunggal.



Pada reaksi ini, H_2O berperan sebagai basa. Ion hidronium (H_3O^+) berperan sebagai asam konjugasi dari H_2O dan Cl^- sebagai basa konjugasi dari HCl . Panah tunggal ke kanan menunjukkan bahwa HCl dianggap terdisosiasi sempurna dalam larutannya, artinya HCl mendonorkan seluruh proton yang dimilikinya kepada H_2O . Perlu dicatat juga bahwa dalam larutan HCl yang sangat pekat, HCl tidak terpisah sempurna sebagai ion hidronium dan ion klorida. Salah satu indikasinya adalah bau HCl dari uap yang muncul

di atas larutan. Dengan mempertimbangkan disosiasi H₂O yang sangat lemah, asam kuat HCl dianggap sebagai satu-satunya sumber ion hidronium dalam larutan (*catatan*: kecuali dalam larutan yang sangat encer, kurang dari 10⁻⁶ M) sehingga konsentrasinya menentukan tingkat keasaman larutan.

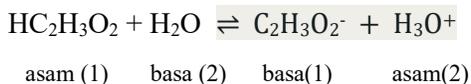
Ion hidronium, H₃O⁺ adalah kombinasi antara H⁺ dan H₂O (lebih lengkap dapat dibaca di *Catatan 2*) untuk menunjukkan keberadaan ion hidrogen dalam larutan. Meskipun penggunaan H₃O⁺ lebih akurat daripada H⁺, buku ini menggunakan keduanya sesuai kebutuhan dan untuk kepraktisan.

Catatan 2: Ion hidronium (H₃O⁺)

Ion hidrogen (H⁺) tidak ditemukan dalam larutan, yang ada adalah ion hidronium (H₃O⁺), yaitu ion H⁺ yang ditempeli molekul-molekul H₂O. Karena ukuran ion H⁺ yang sangat kecil, muatan positifnya terkonsentrasi pada area yang kecil sehingga memiliki kerapatan muatan positif yang besar. Ion-ion H⁺ ini akan mencari pusat-pusat muatan negatif untuk membentuk ikatan. Inilah yang terjadi ketika suatu ion H⁺ menempel pada pasangan elektron bebas atom O dari H₂O.

Awalnya, para ahli kimia menduga ion hidronium adalah kumpulan ion H⁺ yang terhidrasi, [H(H₂O)_n]⁺, apabila n=1 maka [H(H₂O)]⁺ = H₃O⁺. Namun, saat ini keberadaan H₃O⁺ telah terbukti secara eksperimental baik dalam wujud gas, padatan, maupun larutan.

Sementara itu, asam lemah tidak terdisosiasi sempurna, hanya sebagian proton yang didonorkan kepada pelarut H₂O. Persamaan reaksinya dituliskan dengan anak panah dua arah. Contoh umum asam lemah adalah asam asetat, dapat dituliskan:



Pada reaksi ini ion asetat $C_2H_3O_2^-$ adalah basa konjugasi dari asam asetat $HC_2H_3O_2$. H_2O berperan sebagai basa dan sebagai asam konjugasinya adalah ion hidronium H_3O^+ . Konstanta kesetimbangannya dapat dituliskan sebagai berikut:

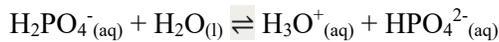
$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

Konstanta kesetimbangan K_a disebut konstanta ionisasi asam. Konsentrasi H_2O dihilangkan dari perhitungan K_a karena nilainya yang sangat besar sehingga tidak terpengaruh oleh reaksi disosiasi yang terjadi.

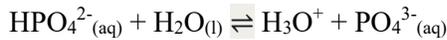
Asam lemah monoprotik seperti asam asetat hanya memiliki satu proton dan satu konstanta disosiasi asam. Beberapa asam, seperti asam fosfat (H_3PO_4) dapat mendonorkan lebih dari satu proton dan disebut sebagai asam poliprotik. Asam-asam poliprotik ini terdisosiasi secara bertahap dan masing-masing tahap memiliki konstanta disosiasi asam. Misalnya, asam fosfat dapat memiliki tiga reaksi disosiasi dan tiga konstanta disosiasi.



$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = 7,11 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,32 \times 10^{-8}$$

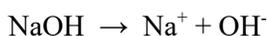


$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,5 \times 10^{-13}$$

Untuk setiap asam poliprotik $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots > K_{an}$, artinya ionisasi ke- n lebih sulit terjadi daripada ionisasi sebelumnya ($n-1$). Oleh karena itu keasaman H_3PO_4 lebih tinggi daripada $H_2PO_4^-$.

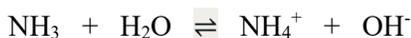
3. BASA KUAT DAN BASA LEMAH

Jika kekuatan asam diukur dari konsentrasi H_3O^+ , kekuatan basa dihitung dari konsentrasi ion hidroksida, OH^- . Contoh umum basa kuat adalah hidroksida logam alkali, seperti natrium hidroksida yang terdissosiasi sempurna menghasilkan ion hidroksida.



Sebagaimana pada asam kuat, dissosiasi air pada larutan basa kuat hanya menghasilkan OH^- yang sangat kecil sehingga basa kuat dianggap sebagai satu-satunya sumber OH^- dalam menentukan tingkat kebasaaan larutan basa kuat.

Sementara itu, basa lemah hanya menerima sebagian proton dari pelarut yang dinyatakan dengan konstanta dissosiasi basa, K_b . Misalnya, reaksi dissosiasi basa dan konstanta dissosiasi basa untuk ammonia, NH_3 adalah sebagai berikut:



$$K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

Molekul H_2O sebagai pelarut jumlahnya jauh lebih banyak dibandingkan molekul NH_3 dan ion NH_4^+ dan OH^- sehingga relatif tidak terpengaruh oleh reaksi disosiasi yang terjadi. Pelarut ini merupakan zat murni dengan aktivitas = 1. Dengan demikian konstanta kesetimbangan dapat dituliskan sebagai berikut.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Nilai K_b dan K_a memberikan informasi tentang kekuatan relatif suatu basa atau asam lemah. Semakin kecil nilai K_a atau K_b berarti sifat keasamaan atau kebasaaannya semakin lemah.

Tabel 3.2. Contoh asam dan basa kuat

Asam	Basa
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
HClO ₄	RbOH
HNO ₃	CsOH
H ₂ SO ₄ *	Mg(OH) ₂
	Ca(OH) ₂
	Sr(OH) ₂
	Ba(OH) ₂

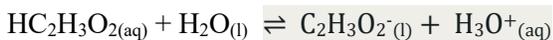
*Hanya untuk ionisasi pertama

Contoh soal:

Berapakah konsentrasi ion H_3O^+ dalam larutan asam lemah $HC_2H_3O_2$ $1,0 \times 10^{-2}$ M? jika pada temperatur tertentu K_a $HC_2H_3O_2$ $1,8 \times 10^{-5}$.

Jawab:

Kesetimbangan dalam larutan:



Konstanta disosiasi asam:

$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]}$$

Stoikiometri kesetimbangan memberikan $[C_2H_3O_2^-] = [H_3O^+]$, sehingga

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_a \times [HC_2H_3O_2]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [HC_2H_3O_2]}$$

$[HC_2H_3O_2]$ pada persamaan tersebut adalah $[HC_2H_3O_2]$ pada kesetimbangan. Karena $HC_2H_3O_2$ adalah asam lemah, sangat sedikit yang terdissosiasi sehingga $[HC_2H_3O_2]$ pada kesetimbangan dapat dianggap sama dengan $[HC_2H_3O_2]$ mula-mula, $1,0 \times 10^{-2}$ M.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [HC_2H_3O_2]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,75 \times 10^{-5} \times 1,0 \times 10^{-2}}$$

$$[H_3O^+] = 4,18 \times 10^{-4} \text{ M}$$

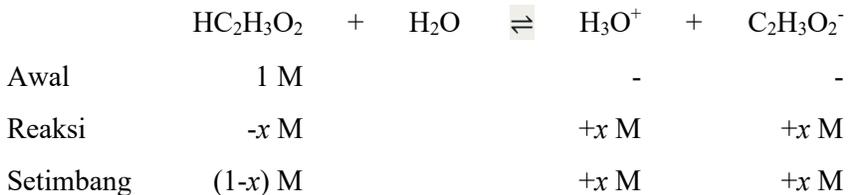
4. DERAJAT IONISASI ASAM/BASA

Pada bab sebelumnya telah disinggung mengenai derajat disosiasi atau derajat ionisasi (α). Istilah ini dapat digunakan untuk menentukan berapa besar suatu asam lemah atau basa lemah terionisasi menjadi ion-ionnya. Nilai derajat ionisasi ini menyatakan perbandingan antara zat yang terionisasi dengan banyaknya zat mula-mula. Misalnya, jika ionisasi suatu asam lemah HA 1,00 M menghasilkan $[H_3O^+] = [A^-] = 0,05$ M, maka derajat ionisasinya:

$$\alpha = \frac{\text{molaritas } H_3O^+ \text{ yang diturunkan dari HA}}{\text{molaritas HA mula - mula}} = \frac{0,05}{1,00} = 0,05$$

Derajat ionisasi dapat juga dinyatakan dalam persen yang disebut dengan persen ionisasi. Pada contoh asam lemah HA di atas, persen ionisasinya adalah $0,05 \times 100\% = 5\%$. Derajat ionisasi suatu asam lemah atau basa lemah akan bertambah apabila larutannya semakin encer.

Berapakah persen ionisasi asam asetat dalam $HC_2H_3O_2$ 1 M dan 0,01 M?



Kita perlu menghitung $x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-]$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{x \cdot x}{1 - x} = \frac{x^2}{1}$$

$$x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5}} = 4,2 \times 10^{-3} M$$

derajat ionisasi $HC_2H_3O_2$ 1 M adalah

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{4,2 \times 10^{-3}}{1} = 0,0042$$

$$\% \text{ ionisasi} = 0,0042 \times 100\% = 0,42\%$$

Dengan cara yang sama kita dapatkan % ionisasi $HC_2H_3O_2$ 0,01 M = 4,2%

Apabila pada temperatur tertentu, suatu asam lemah HA sebanyak a mol dan memiliki derajat ionisasi α dilarutkan dalam air sehingga volume larutan yang terbentuk V liter, maka dalam larutan terdapat kesetimbangan berikut:



HA yang terionisasi = $a \cdot \alpha$ mol

HA yang tidak terdissosiasi = $a(1-\alpha)$ mol

Sehingga konsentrasi masing-masing substansi dalam larutan adalah

$$[H_3O^+] = \frac{a \cdot \alpha}{V} M$$

$$[A^-] = \frac{a \cdot \alpha}{V} M$$

$$[HA] = \frac{a(1-\alpha)}{V} M$$

Konstanta kesetimbangannya dapat dituliskan

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\left(\frac{a \cdot \alpha}{V}\right) \cdot \left(\frac{a \cdot \alpha}{V}\right)}{\frac{a(1-\alpha)}{V}} = \frac{a \cdot \alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Apabila α sangat kecil,

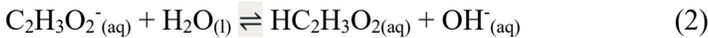
$$(1-\alpha) = 1, \text{ sehingga } K_a = \frac{a \cdot \alpha^2}{V} = [HA] \cdot \alpha^2 \text{ atau } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[HA]}}$$

Dengan cara yang sama, hubungan konstanta kesetimbangan suatu basa lemah MOH dengan derajat ionisasinya adalah

$$Kb = [MOH] \cdot \alpha^2 \text{ atau } \alpha = \sqrt{\frac{Kb}{[MOH]}}$$

Hubungan K_w , K_a , dan K_b

Perhatikan reaksi disosiasi asam asetat dan ion asetat berikut:



Reaksi total dari kedua reaksi di atas adalah



Konstanta kesetimbangan untuk reaksi 3 adalah K_w . Karena persamaan reaksi 3 ini diperoleh dari persamaan reaksi 1 dan 2, maka K_w dapat juga dinyatakan sebagai hasil dari perkalian K_a asam asetat dan K_b asetat. Jadi untuk suatu asam lemah HA dan basa konjugasinya A^- berlaku

$$K_w = K_a (\text{asam}) \times K_b (\text{basa konjugasi})$$

Atau

$$K_w = K_b (\text{basa}) \times K_a (\text{asam konjugasi})$$

5. KONSEP pH

Pada 1909, seorang ahli biokimia dari Denmark S.P.L. Sørensen merumuskan penggunaan pH untuk menyatakan $[H^+]$ dalam suatu larutan encer. Pada larutan encer, konsentrasi spesi-spesi yang ada, termasuk H^+ , memiliki harga yang relatif kecil, bahkan sangat kecil. Biasanya nilainya kurang dari 1 M, sehingga akan lebih mudah jika dinyatakan atau ditulis dalam bentuk pH yang merupakan eksponen ion hidrogen. pH ini didefinisikan sebagai logaritma negatif dari $[H^+]$ atau $[H_3O^+]$.

$$pH = -\log[H_3O^+] = \log \frac{1}{[H_3O^+]}$$

$$\text{atau} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Maka, dalam larutan HCl 0,0015 M,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M dan } \text{pH} = -\log(1,5 \times 10^{-3}) = 2,82$$

Sementara itu, untuk menentukan $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dilakukan sebaliknya apabila harga pH-nya diketahui. Misalnya suatu larutan dengan $\text{pH}=3,5$,

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -3,5 \text{ dan } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.5} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Nilai 2,82 terlihat lebih sederhana daripada 0,0015 M, demikian pula dengan 3,5 lebih sederhana dibanding $3,16 \times 10^{-4} \text{ M}$.

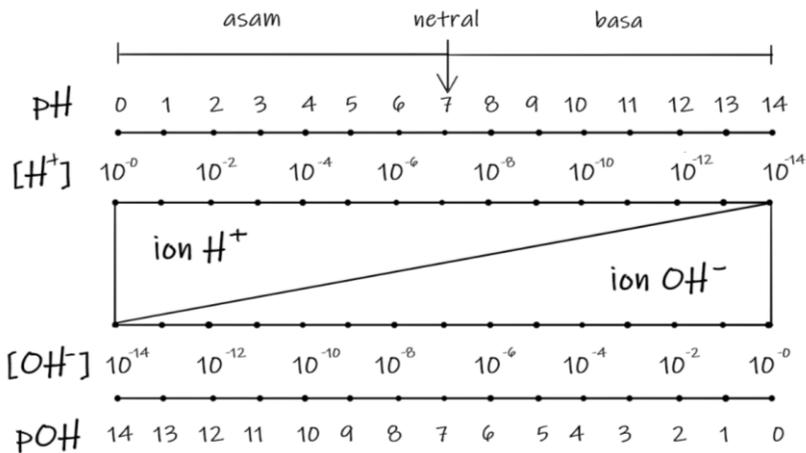
Catatan 3:

Perhitungan pH lebih tepatnya dilakukan menggunakan nilai aktivitas H_3O^+ ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$), yang merupakan besaran tanpa satuan. Kita menggantinya dengan molaritas H_3O^+ , sehingga perhitungan pH ini hanyalah suatu pendekatan. Dalam praktiknya, skala pH yang sering digunakan adalah pada kisaran $2 < \text{pH} < 12$. Hal ini dikarenakan pada asam atau basa berkonsentrasi tinggi molaritas H_3O^+ atau OH^- dapat berbeda secara signifikan dengan nilai aktivitasnya (sesuai dengan konsep awal pH). Selain itu, konsep awal pH adalah untuk larutan encer.

Kita dapat juga mendefinisikan besaran pOH.

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

Suatu larutan yang memiliki $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ disebut sebagai larutan netral. Karena pada 25°C air murni memiliki $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ dan $\text{pH} = 7$, maka pada 25°C semua larutan dalam air dengan $\text{pH}=7$ adalah netral. Larutan dengan pH kurang dari 7 adalah asam dan jika pH lebih dari 7 disebut basa atau alkali.



Gambar 3.1. Skala pH

Contoh soal:

Hitunglah pH (a) HCl 0,10 M dan (b) HC₂H₃O₂ 0,10 M

Jawab:

(a) Pada HCl 0,10 M, $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log(1,0 \times 10^{-1}) = 1$$

(b) Pada larutan HC₂H₃O₂ 0,10 M,

	HC ₂ H ₃ O ₂	+	H ₂ O	→	H ₃ O ⁺	+	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻
Awal	0,1 M				-		-
Reaksi	-x M				+x M		+x M
Setimbang	(0,1-x) M				+x M		+x M

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{x^2}{0,1}$$

$$x^2 = 1,8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,34 \times 10^{-3}$$

Jadi, $[H_3O^+] = x = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$

$\text{pH} = -\log(1,34 \times 10^{-3}) = 2.87$

Hasil ini menunjukkan bahwa dua larutan asam dengan molaritas sama dapat memiliki pH yang berbeda. Molaritas hanya menunjukkan berapa banyak zat terlarut dalam suatu larutan. Sementara itu, pH menunjukkan apa yang terjadi di dalam larutan. Dalam larutan HCl terjadi disosiasi sempurna sehingga dapat dinyatakan $[H_3O^+] = [HCl]$. Sementara pada larutan $HC_2H_3O_2$ hanya terjadi disosiasi sebagian sehingga $[H_3O^+] < [HC_2H_3O_2]$.

Penggunaan logaritma negatif dapat juga digunakan untuk menyatakan K_w sebagai $\text{p}K_w$.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$-\log K_w = -(\log[H_3O^+][OH^-]) = -\log 1,0 \times 10^{-14}$$

$$\text{p}K_w = -(\log[H_3O^+] + \log[OH^-]) = -(-14,00)$$

$$\text{p}K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14,00$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

Hal yang sama dapat juga dilakukan untuk K_a dan K_b .

Catatan 4: Berapakah pH larutan KOH $1,0 \times 10^{-8} \text{ M}$?

Jika mengikuti perhitungan seperti yang telah dijelaskan, maka

$$[H^+] = K_w/[OH^-]$$

$$= K_w/(1,0 \times 10^{-8}) = 1,0 \times 10^{-6}; \quad \text{pH} = 6,00$$

Kenapa bersifat asam ($\text{pH} < 7$)? Padahal KOH adalah basa kuat. Mungkinkah suatu basa kuat menghasilkan larutan asam ketika dilarutkan ke dalam air murni? Jawabannya tidak mungkin. Pada kasus ini kita harus mempertimbangkan kontribusi OH^- hasil ionisasi air. Pada air murni, $[OH^-$

] = $1,0 \times 10^{-7}$ M, lebih besar daripada $[\text{OH}^-]$ hasil dari penambahan KOH ($1,0 \times 10^{-8}$ M). Perhitungan pH untuk kasus ini adalah sebagai berikut:

Karena kita akan mencari pH, kita misalkan $[\text{H}^+] = x$

Diketahui KOH = $1,0 \times 10^{-8}$ M

Terdapat dua sumber OH^- dalam larutan, yaitu dari KOH ($[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-8}$ M) dan dari ionisasi air ($[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = x$), sehingga $[\text{OH}^-]$ total = $1,0 \times 10^{-8} + x$.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$1,0 \times 10^{-14} = x(1,0 \times 10^{-8} + x)$$

$$= x^2 + (1,0 \times 10^{-8})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$$

Dengan rumus abc, $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

$$x = \frac{-1,0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{(1,0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$

$x = 9,6 \times 10^{-8}$ M atau $-1,1 \times 10^{-7}$ M (konsentrasi tidak mungkin negatif)

Jadi $[\text{H}^+] = 9,6 \times 10^{-8}$ M, atau $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 7,02$

Dengan demikian jelas bahwa larutan KOH $1,0 \times 10^{-8}$ M bersifat basa ($\text{pH} > 7$).

6. RANGKUMAN

Teori asam-basa Arrhenius dan Bronsted-Lowry dapat digunakan untuk menjelaskan sifat asam-basa suatu larutan dalam air, khususnya larutan encer. Kekuatan asam suatu larutan dapat diukur dari konsentrasi H_3O^+ dalam larutan dimaksud, yang biasanya dinyatakan dengan pH. Besarnya nilai pH suatu larutan dapat digunakan untuk membedakan apakah larutan tersebut bersifat asam ($\text{pH} < 7$) atau basa ($\text{pH} > 7$).

SOAL FORMATIF

1. Jelaskan keterbatasan teori asam-basa Arrhenius!
2. Jelaskan pengertian asam dan basa menurut teori asam-basa Bronsted-Lowry, sertai dengan contohnya.
3. a. Berapakah konsentrasi ion H_3O^+ pada larutan hidrogen sianida (HCN) $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, jika diketahui $\text{p}K_a$ HCN 9,31.
b. Berapakah konsentrasi ion OH^- pada larutan amonia (NH_3) $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, jika diketahui $\text{p}K_b$ NH_3 4,75.
4. Berapakah pH larutan asam klorida dan natrium hidroksida yang masing-masing memiliki konsentrasi $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
5. Hitunglah derajat ionisasi (α) dan konsentrasi ion H_3O^+ dalam larutan $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,1 M yang memiliki tetapan ionisasi (K_a) $1,82 \times 10^{-5}$ (25°C).
6. Pada suhu tertentu, suatu basa lemah MOH memiliki tetapan ionisasi $1,86 \times 10^{-5}$, hitunglah (a) derajat ionisasi larutan MOH 0,05 M, (b) pH larutan MOH.
7. Berapakah banyak air yang harus ditambahkan ke dalam 100 mL larutan basa MOH 0,3 M agar derajat ionisasinya menjadi dua kali derajat ionisasi semula.

DAFTAR PUSTAKA

- Housecroft, C. E dan Constabel, E. C. 2006. *Chemistry an Introduction to Organic, Inorganic, and Physical Chemistry*. Third edition. Essex: Pearson education limited.
- Kolb, D. 1979. The pH Concept. *J. Chem. Edu.* Vol. 56, No. 1. Hal. 49-53.
- McMurry, J. dan Fay, R. C. 2004. *Chemistry*. Fourth edition. Prentice-Hall.
- Vogel, A. I. 1985. *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. London: Longman Group Limited.

BAB VI

BUFFER, HIDROLISIS, DAN KELARUTAN

Bab ini menyajikan materi tentang larutan penyangga (buffer), hidrolisis, serta kelarutan dan hasil kali kelarutan.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

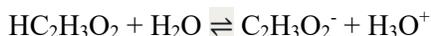
Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan dapat:

1. Menjelaskan dan menerapkan konsep larutan buffer dalam suatu larutan
2. Menjelaskan dan menerapkan konsep hidrolisis dalam suatu larutan
3. Menjelaskan konsep kelarutan dan hasil kali kelarutan

1. LARUTAN PENYANGGA (BUFFER)

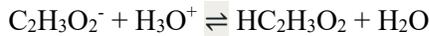
Apabila ke dalam 1 liter H₂O ditambahkan 0,1 mL HCl pekat, maka akan terjadi perubahan pH dari 7,0 menjadi 3,0. Namun jika HCl itu ditambahkan ke dalam 1 liter larutan yang mengandung asam lemah dan basa konjugasinya, pH larutan hanya akan berubah sedikit. Larutan yang kedua ini disebut dengan larutan penyangga (buffer), yaitu larutan yang dapat mempertahankan harga pH dengan penambahan sedikit asam atau basa kuat. Larutan penyangga dapat berupa campuran suatu asam lemah dengan basa konjugasinya atau suatu basa lemah dengan asam konjugasinya.

Suatu campuran asam asetat dan natrium asetat adalah contoh larutan buffer yang terdiri dari asam lemah dan basa konjugasinya. Pada larutan ini garam natrium asetat akan terdissosiasi sempurna, sedangkan asam asetat akan mengalami kesetimbangan,



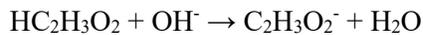
Kesetimbangan ini akan cenderung ke kiri menuju ke arah pembentukan asam asetat yang tak terdissosiasi karena adanya ion asetat hasil dari

dissosiasi natrium asetat. Apabila asam kuat (H_3O^+) ditambahkan ke dalam sistem ini, pH larutan tidak akan berubah secara signifikan. Ion hidronium akan berreaksi dengan ion asetat dalam larutan membentuk asam asetat yang tak terdissosiasi.



Konsentrasi ion hidronium hampir tidak berubah, perubahan yang terjadi adalah berkurangnya ion asetat dan bertambahnya asam asetat yang tak terdissosiasi.

Apabila ke dalam sistem ditambahkan basa kuat (OH^-), ion hidroksi akan bereaksi dengan asam asetat,

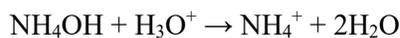
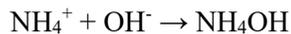


Konsentrasi H_3O^+ dan OH^- tidak akan berubah secara signifikan, perubahan yang terjadi hanya kenaikan konsentrasi ion asetat dan penurunan konsentrasi asam asetat.

Hal yang sama juga terjadi pada campuran antara basa lemah dan asam konjugasinya. Misalnya pada larutan yang terdiri atas campuran ammonium hidroksida dan ammonium klorida. Garam ammonium klorida akan terdissosiasi sempurna, sedangkan ammonium hidroksida akan mengalami kesetimbangan,



NH_4^+ dari garam akan mengikat OH^- apabila terjadi penambahan basa menghasilkan NH_4OH yang tak terdissosiasi. Apabila terjadi penambahan asam, ion hidronium akan berreaksi dengan basa lemah NH_4OH menghasilkan NH_4^+ .



Contoh soal berikut juga menunjukkan kemampuan larutan penyangga dalam mempertahankan pH.

Suatu larutan buffer sebanyak 300 mL mengandung 0,25 M $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dan 0,56 M $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Berapakah pH larutan tersebut (a) tanpa penambahan

asam/basa kuat, (b) jika ditambah 1 mL HCl 6 M, (c) jika ditambah 1 mL NaOH 6 M?

Jawab:

(a) pH larutan tanpa penambahan asam/basa kuat



$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{0,56 \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,25}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(1,8 \times 10^{-5}) \times 0,25}{0,56} = 8,03 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(8,03 \times 10^{-6}) = 5,09$$

(b) pH larutan jika ditambah 1 mL HCl 6 M

	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	+	H_3O^+	\rightarrow	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	+	H_2O
Awal	300 mL x 0,56 M = 168 mmol				300 mL x 0,25 M = 75 mmol		-
Penambahan			6 mmol				
Reaksi	-6 mmol		-6 mmol		+6 mmol		-
Setimbang	162 mmol		~0		81 mmol		

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \frac{162 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0,54 \text{ M}; \quad [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{81 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0,27 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{0,54 \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,27}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(1,8 \times 10^{-5}) \times 0,27}{0,54} = 9,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(9,0 \times 10^{-6}) = 5,05$$

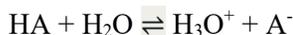
(c) pH larutan jika ditambah 1 mL NaOH 6 M

	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	+	OH^-	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	+	H_2O
Awal	75 mmol				168 mmol		-
Penambahan			6 mmol				
Reaksi	-6 mmol		-6 mmol		+6 mmol		-
Setimbang	69 mmol		~ 0		174 mmol		

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = \frac{69 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0,23 \text{ M}; [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = \frac{174 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0,58 \text{ M}$$

Dengan cara yang sama diperoleh pH = 5,14

Selain dengan cara di atas, perhitungan pH larutan penyangga seringkali dilakukan dengan menggunakan suatu persamaan, yaitu **persamaan Henderson-Hasselbalch**. Persamaan ini menunjukkan hubungan pH suatu larutan penyangga dengan jumlah relatif dari asam lemah/basa lemah dengan basa/asam konjugasinya. Misalnya pada campuran antara suatu asam lemah HA dengan garamnya NaA,



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Atau dapat juga dituliskan:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \times \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$-\log K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Karena A^- adalah basa konjugasi dari asam lemah HA, maka persamaan di atas dapat dituliskan:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{basa konjugasi}]}{[\text{asam lemah}]}$$

Persamaan inilah yang disebut dengan persamaan Henderson-Hasselbalch.

Misalnya pada contoh perhitungan di atas (*point a*). Perhitungan pH dapat diselesaikan dengan persamaan Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 4,74 + \log \frac{0,56}{0,25} = 5,09$$

Untuk larutan buffer yang terdiri dari suatu basa lemah dan asam konjugasinya, persamaan di atas menjadi:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{asam konjugasi}]}{[\text{basa lemah}]}$$

Kapasitas Buffer dan Trayek Buffer

Kapasitas buffer menunjukkan banyaknya asam atau basa yang dapat dinetralkan oleh suatu larutan buffer tanpa mengubah pH larutan buffer tersebut secara signifikan. Secara umum, kapasitas buffer maksimal dapat dicapai apabila konsentrasi asam lemah dan basa konjugasinya cukup tinggi dan kira-kira besarnya sama.

Trayek buffer (*buffer range*) adalah trayek/range pH yang menunjukkan suatu buffer dapat secara efektif menetralkan penambahan asam atau basa dan mampu mempertahankan pH-nya. Berdasarkan persamaan Henderson-Hasselbalch jika rasio $[\text{basa konjugasi}]/[\text{asam lemah}] = 1$, maka $pH = pK_a$. Apabila rasionya turun menjadi 0,1, pH akan turun sebesar 1 satuan dari pK_a (karena $\log 0,1 = -1$) dan sebaliknya jika rasionya naik menjadi 10 maka pH akan naik sebesar 1 satuan. Oleh karena itu, secara praktis trayek 2 unit pH merupakan trayek maksimal suatu buffer dapat bekerja secara efektif. Misalnya untuk buffer asam asetat/natrium asetat, trayek buffer efektifnya adalah 3,7 – 5,7, sedangkan untuk buffer ammonia/ammonium klorida trayek buffernya adalah 8,3 – 10,3.

Larutan buffer sangat bermanfaat dalam analisis kimia, baik kualitatif maupun kuantitatif. Seringkali proses analisis menghendaki pH larutan yang tertentu. Apabila suatu analisis memerlukan pH sangat asam (pH 0 – 2) atau sangat basa (pH 12 – 14), pH larutan dapat di atur dengan penambahan sejumlah tertentu asam kuat atau basa kuat. Namun, apabila dikehendaki pH larutan, katakanlah 2 – 12, cara tersebut tidak dapat diterapkan. Yang diperlukan adalah penggunaan larutan buffer untuk menjaga pH larutan pada rentang itu. Secara umum, buffer tidak akan efektif apabila pH-nya lebih atau kurang 2-unit pH dari nilai pKa dari pasangan asam lemah dan basa konjugasinya. Biasanya buffer dibuat dari zat-zat yang nilai pKa-nya dekat dengan nilai pH buffer yang diinginkan.

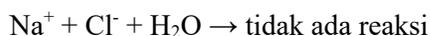
Soal Latihan 1.

1. Hitunglah pH suatu larutan buffer yang mengandung campuran $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,1 M dan $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,2 M pada temperatur 25°C . Diketahui $K_a \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ adalah $1,8 \times 10^{-5}$.
2. Hitung pH suatu larutan buffer yang mengandung 0.020 M NH_3 and 0.030 M NH_4Cl . Apabila 100 mL larutan buffer ini ditambah dengan larutan NaOH 0,1 M sebanyak 1 mL, berapakah pH larutan yang terjadi?

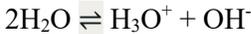
2. HIDROLISIS

Reaksi antara asam dengan basa akan menghasilkan garam. Harga pH larutan garam yang dihasilkan dipengaruhi oleh asam dan basa pembentuknya.

- a. Garam yang terbentuk dari basa kuat dan asam kuat, misalnya NaCl . Apabila garam NaCl dilarutkan dalam air pada 25°C , akan terdissosiasi sempurna menjadi Na^+ dan Cl^- dan tidak ada reaksi yang terjadi dalam larutan.

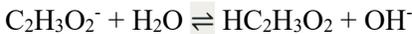
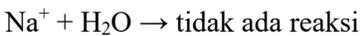


Yang terjadi dalam larutan hanya kesetimbangan disosiasi air,



Oleh karena itu pH larutan garam ini sama dengan pH air murni yaitu 7.

- b. Garam yang berasal dari basa kuat dan asam lemah, misalnya $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Apabila garam $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dilarutkan dalam air, maka larutan yang dihasilkan akan memiliki $\text{pH} > 7$. Artinya dalam larutan ini $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$. Ini disebabkan karena ion asetat mengalami reaksi dengan air yang disebut dengan hidrolisis.



Konstanta kesetimbangan pada proses ini dinamakan dengan konstanta hidrolisis, K_h .

$$K_h = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}$$

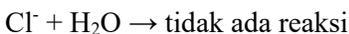
Konsentrasi air, sebagaimana pada konstanta disosiasi, diasumsikan konstan sehingga dapat digabungkan dalam K_h . Semakin besar nilai K_h berarti semakin tinggi derajat hidrolisisnya dan larutan semakin bersifat basa.

Telah diketahui bahwa,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$
$$K_a = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

maka, $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

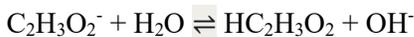
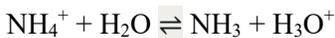
- c. Garam yang berasal dari basa lemah dan asam kuat, misalnya NH_4Cl . Jika garam NH_4Cl ditambahkan ke dalam air, larutan garam ini akan memiliki $\text{pH} < 7$. Artinya dalam larutan ini $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$. Ion ammonium mengalami hidrolisis.



Konstanta hidrolisis untuk reaksi ini adalah

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

- d. Garam yang terbentuk dari basa lemah dan asam lemah, misalnya $NH_4C_2H_3O_2$. Garam-garam ini di dalam air akan terhidrolisis sempurna. Kation akan terhidrolisis menjadi basa lemah yang tak terdisosiasi, sedangkan anion terhidrolisis menghasilkan asam lemah.



pH larutannya tergantung pada harga relatif K_a dan K_b .

Jika $K_a > K_b$, konsentrasi H_3O^+ akan melebihi konsentrasi OH^- sehingga $pH < 7$,

Jika $K_a < K_b$, konsentrasi OH^- akan melebihi konsentrasi H_3O^+ sehingga $pH > 7$,

dan jika $K_a = K_b$, konsentrasi H_3O^+ sama dengan OH^- sehingga $pH = 7$ (netral).

Kedua reaksi di atas dapat digabung menjadi:



Konstanta hidrolisisnya dapat dinyatakan:

$$K_h = \frac{[NH_3][HC_2H_3O_2][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][C_2H_3O_2^-]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Contoh perhitungan pH larutan yang mengalami hidrolisis.

NaCN adalah zat yang sangat beracun, namun banyak dipakai pada proses elektroplating logam. Larutan sianida beracun, karena apabila diasamkan akan melepaskan gas hidrogen sianida yang beracun, $HCN(g)$. Hitunglah pH larutan NaCN 0,50 M ($K_a HCN = 6,2 \times 10^{-10}$).

Garam NaCN berasal dari basa kuat dan asam lemah, sehingga $\text{pH} > 7$ atau bersifat basa.

	CN^-	+	H_2O	\rightarrow	HCN	+	OH^-
Awal	0,5 M				-		-
Reaksi	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
Setimbang	$(0,5-x)$ M				$+x$ M		$+x$ M

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x^2}{0,5} = 1,6 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 8,0 \times 10^{-6}$$

$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{8,0 \times 10^{-6}} = 2,8 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2,8 \times 10^{-3}) = 2,55$$

$$\text{pH} = 14 - 2,55 = 11,45$$

Soal Latihan 2.

1. Hitunglah tetapan hidrolisis dan pH larutan garam ammonium klorida (NH_4Cl) 0,1 M pada temperatur 25°C. Diketahui tetapan ionisasi NH_4OH adalah $1,8 \times 10^{-5}$.
2. Larutan garam KCN dalam air pada temperatur 25°C mempunyai pH 11. Apabila K_a HCN adalah $7,2 \times 10^{-10}$, hitunglah konsentrasi dan tetapan hidrolisis larutan garam KCN dimaksud.
3. Hitunglah tetapan hidrolisis dan pH suatu larutan garam ammonium asetat ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) yang konsentrasinya 0,1 M pada temperatur 25°C. Diketahui K_a dan K_b berturut-turut $1,8 \times 10^{-5}$ dan $1,8 \times 10^{-5}$.

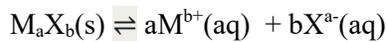
3. KELARUTAN DAN HASIL KALI KELARUTAN

Jika ditinjau dari proses pelarutannya dalam air, zat kimia dapat dibedakan menjadi zat yang mudah larut dan zat yang sukar larut. Zat yang mudah larut akan larut sempurna dalam air membentuk suatu larutan. Sementara

itu, zat yang sukar larut dalam air, khususnya garam-garam anorganik, akan membentuk larutan jenuh selama dalam larutan tersebut masih terdapat endapan garamnya.

Banyaknya zat yang larut dan membentuk larutan tepat jenuh menunjukkan besarnya kelarutan zat tersebut. Jadi, **kelarutan** (*solubility*, *s*) suatu garam yang sukar larut adalah jumlah maksimum (gram atau mol) garam tersebut yang dapat larut dalam satu satuan volume larutan, misal liter.

Larutan jenuh garam yang sukar larut (M_aX_b) memiliki hasil kali konsentrasi ion-ion yang tetap selama tidak terjadi perubahan temperatur.



Pada kondisi setimbang ini, larutan dalam keadaan jenuh, menurut Nernst berlaku:

$$[M^{b+}]^a \times [X^{a-}]^b = K_{sp}$$

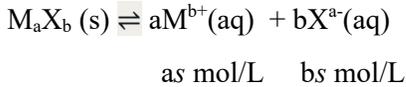
K_{sp} (tetapan hasil kali kelarutan, *solubility product constant*) adalah konstanta kesetimbangan untuk kesetimbangan yang terbentuk antara suatu padatan zat terlarut dengan ion-ionnya dalam suatu larutan jenuh. Sebagai suatu tetapan kesetimbangan maka K_{sp} merupakan fungsi temperatur. Daftar K_{sp} dari beberapa senyawa ionik pada 25°C dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Nilai K_{sp} beberapa senyawa ionik pada 25°C

Nama senyawa	Rumus	K_{sp}
Aluminium hidroksida	$Al(OH)_3$	$1,9 \times 10^{-33}$
Barium karbonat	$BaCO_3$	$2,6 \times 10^{-9}$
Kalsium karbonat	$CaCO_3$	$5,0 \times 10^{-9}$
Kalsium fluorida	CaF_2	$1,5 \times 10^{-10}$
Perak klorida	$AgCl$	$1,8 \times 10^{-10}$
Perak sulfat	Ag_2SO_4	$1,2 \times 10^{-5}$

a. Hubungan Antara Kelarutan (s) dan Hasil Kali Kelarutan

Misal kelarutan garam $M_aX_b = s$ mol/L, maka kesetimbangan kelarutannya:



maka, $K_{sp} = [M^{b+}]^a \times [X^{a-}]^b = (as)^a \times (bs)^b = a^a \times b^b \times s^{a+b}$

$$s = \sqrt[a+b]{\frac{K_{sp}}{a^a + b^b}}$$

Apabila $K_{sp} > [M^{b+}]^a \times [X^{a-}]^b$, berarti larutan belum jenuh

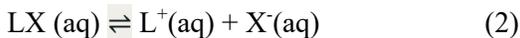
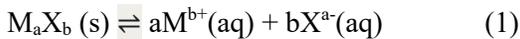
Apabila $K_{sp} < [M^{b+}]^a \times [X^{a-}]^b$, berarti larutan lewat jenuh (terjadi pengendapan)

Apabila $K_{sp} = [M^{b+}]^a \times [X^{a-}]^b$, berarti larutan tepat jenuh

b. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kelarutan

1) Ion sejenis

Penambahan ion sejenis ke dalam sistem kesetimbangan kelarutan akan menyebabkan terjadinya pergeseran kesetimbangan. Misalnya penambahan ion X^- yang berasal dari LX ke dalam larutan jenuh M_aX_b .



Adanya X^- dari LX akan menyebabkan $[X^-]$ dalam larutan naik, sehingga kesetimbangan (1) bergeser ke kiri. Hal ini menyebabkan kelarutan garam M_aX_b semakin kecil.

Contoh Soal:

Jika pada temperatur tertentu $K_{sp} \text{ AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$, hitunglah (a) kelarutan AgCl dalam air, dan (b) kelarutan AgCl dalam larutan 0,05 M NaCl , pada temperatur yang sama.

Jawab:



$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$$

a. $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$

$$s^2 = 1,8 \times 10^{-10}, \quad s = \sqrt[2]{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$0,05 \qquad 0,05$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} = s + 0,05 \approx 0,05 \quad (s \lll 0,05)$$

Dalam sistem kesetimbangan kelarutan berlaku:

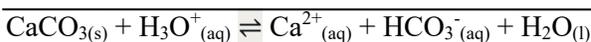
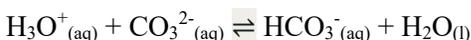
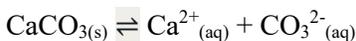
$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,18 \times 10^{-10} = s \times 0,05$$

$$\text{Jadi, } s = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{0,05} = 3,6 \times 10^{-9} \text{ mol/Lt}$$

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa kelarutan AgCl dalam larutan 0,05 M NaCl jauh berkurang jika dibandingkan dengan kelarutan AgCl dalam air.

2) pH larutan

Suatu senyawa ionik yang mengandung anion basa akan menjadi lebih mudah larut dengan naiknya keasaman larutan (berkurangnya pH). Sebagai contoh, kelarutan CaCO_3 akan meningkat dengan berkurangnya pH. Pada kondisi asam ion CO_3^{2-} akan berkombinasi dengan proton untuk menghasilkan ion HCO_3^- . Dengan demikian, jumlah ion CO_3^{2-} berkurang dan kesetimbangan kelarutan akan bergeser ke kanan sesuai dengan prinsip Le Chatelier. Reaksi pelarutannya dapat dituliskan sebagai berikut.



Hal yang sama juga berlaku untuk garam-garam lain yang mengandung anion basa seperti CN^- , PO_4^{3-} , S^{2-} , atau F^- . Sementara itu, garam-garam yang mengandung anion dari asam kuat seperti Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , dan ClO_4^- , kelarutannya tidak terpengaruh oleh pH karena anion-anion tersebut tidak terprotonasi oleh H_3O^+ .

Catatan 5:

Memahami pengaruh pH pada kelarutan dapat digunakan untuk memahami bagaimana ion fluorida (F^-) dapat mengurangi rusaknya gigi. Kerusakan gigi biasanya dimulai ketika enamel gigi, yang terdiri dari mineral hidroksiapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, larut oleh asam-asam organik yang dihasilkan dari dekomposisi sisa-sisa makanan di gigi yang banyak mengandung gula oleh bakteri.

Ketika enamel mengalami kontak dengan ion F^- dari air minum atau pasta gigi berfluorida, ion OH^- pada hidroksiapatit akan digantikan oleh ion F^- dan membentuk mineral fluorapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Ion F^- merupakan basa yang lebih lemah dari OH^- , sehingga $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ lebih tahan terhadap asam dari pada $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

3) Ion kompleks

Kelarutan suatu senyawa ionik dapat meningkat melalui pembentukan ion kompleks. Sebagai contoh, perak klorida (AgCl). Garam ini tidak larut dalam air maupun asam, namun dalam ammonia berlebih akan larut dengan membentuk ion kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Ion kompleks adalah ion yang terbentuk oleh suatu kation logam yang mengikat satu atau lebih ion atau molekul kecil seperti NH_3 , CN^- , atau OH^- .

Soal Latihan 3.

1. Berapakah kelarutan molar (a) PbS, (b) Fe(OH)₂, dan (c) Hg₂Cl₂
2. Hitunglah kelarutan MgF₂ dalam air pada 25°C dalam satuan (a) mol per liter, (b) gram per liter.
3. Manakah yang memiliki kelarutan molar lebih besar, AgCl dengan K_{sp} $1,8 \times 10^{-10}$ atau Ag₂CrO₄ dengan K_{sp} $1,1 \times 10^{-12}$? dan manakah yang memiliki kelarutan lebih besar jika dalam gram per liter?
4. Kelarutan L(OH)₂ = 10^{-2} mol/L. Berapa mol L(OH)₂ dapat larut dalam 1 liter larutan 0,1M NaOH?

4. RANGKUMAN

Suatu larutan asam lemah dan basa konjugasinya atau basa lemah dengan asam konjugasinya disebut dengan larutan buffer. Larutan ini dapat bertahan terhadap perubahan pH akibat penambahan sedikit asam atau basa kuat. pH suatu larutan buffer dapat ditentukan dengan persamaan Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[basa\ konjugasi]}{[asam\ lemah]}$$

Hidrolisis adalah interaksi antara ion garam dengan air membentuk asam lemah dan atau basa lemah. Konstanta kesetimbangan pada proses hidrolisis disebut dengan konstanta hidrolisis (K_h). Semakin besar nilai K_h berarti semakin tinggi derajat hidrolisisnya

Kelarutan suatu garam yang sukar larut adalah jumlah maksimum (gram atau mol) garam tersebut yang dapat larut dalam satu satuan volume larutan. Kelarutan suatu senyawa ionik dipengaruhi oleh keberadaan ion sejenis dalam larutan, pH (apabila mengandung anion basa), dan pembentukan ion kompleks. Konstanta hasil kali kelarutan (K_{sp}) untuk suatu senyawa ionik adalah konstanta kesetimbangan pelarutan senyawa dimaksud dalam air.

SOAL FORMATIF

1. Suatu larutan NH_3 0,5 M sebanyak 100 ml dicampur dengan 50 ml larutan NH_4NO_3 0,5 M. Jika diketahui $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \times 10^{-5}$, hitunglah (a) pH masing-masing larutan sebelum dicampur, (b) pH campuran.
2. Hitunglah pH campuran antara 50 ml larutan NaOH 0,1 M dan 50 ml larutan $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,3 M, jika diketahui $K_a \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$
3. Berapakah pH suatu larutan buffer sebanyak 500 mL yang dibuat dengan melarutkan 25,5 g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dalam volume tertentu larutan $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,55 M? ($K_a \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1,8 \times 10^{-5}$)
4. Jika kelarutan MgF_2 adalah $7,6 \cdot 10^{-2}$ gram/L, berapakah $K_{sp} \text{MgF}_2$?
5. Jika pH larutan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ adalah 8,83, berapakah $K_{sp} \text{Ni}(\text{OH})_2$?
6. Bila ditentukan $K_{sp} \text{Ca}(\text{OH})_2$ pada suhu tertentu adalah 4×10^{-12} , berapakah pH larutan jenuh $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pada suhu dimaksud.
7. Apabila 2,20 gram NaOH padat ditambahkan ke dalam 250 L larutan 0,1 M FeCl_2 , berapakah $\text{Fe}(\text{OH})_2$ yang terbentuk? Berapa konsentrasi Fe^{2+} setelah penambahan?
8. Apabila 150 mL larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M dicampur dengan 100 mL larutan NaCl 0,2 M, apakah akan terbentuk endapan? Jelaskan.

DAFTAR PUSTAKA

- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
- McMurry, J. dan Fay, R. C. 2004. *Chemistry*. Fourth edition. Prentice-Hall.
- Vogel, A. I. 1985. *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. London: Longman Group Limited.

BAB V

ANALISIS KATION DAN ANION

Bab ini akan membahas analisis kualitatif untuk menentukan keberadaan kation dan anion dalam suatu bahan (larutan). Pembahasan diawali dengan penggolongan kation dan pemisahan kation-kation ke dalam golongannya. Pembahasan dilanjutkan dengan analisis anion disertai dengan contoh-contohnya.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan dapat:

1. Mengidentifikasi dan mengklasifikasikan kation-kation berdasarkan golongannya
2. Memprediksi keberadaan kation-kation secara kualitatif dalam suatu larutan
3. Merancang suatu prosedur untuk mengidentifikasi suatu kation golongan 1 dan 2
4. Mengidentifikasi jenis-jenis anion untuk keperluan analisis kualitatif

1. PENDAHULUAN

Analisis kualitatif kation dan anion dilakukan dengan mengamati karakteristik reaksi kimia yang terjadi pada sampel bahan yang dianalisis. Analisis dapat dilakukan dengan metode reaksi kering (*dry reactions*) atau metode reaksi basah (*wet reactions*). Reaksi kering biasanya diterapkan pada sampel padat sedangkan reaksi basah untuk sampel yang berupa larutan.

Sebelum menentukan prosedur analisis, pemeriksaan pendahuluan dapat dilakukan, misalnya dengan mengamati secara langsung warna atau bau dari zat yang dianalisis. Warna larutan dapat digunakan sebagai identifikasi awal keberadaan suatu ion (biasanya kation terhidrat).

Keberadaan ion tembaga(II) biasanya memberikan warna biru pada larutannya, sedangkan warna hijau dapat muncul pada larutan kromium(III). Warna kuning dapat menunjukkan adanya kromat, heksasianoferrat(II), atau besi(II), sedangkan larutan berwarna ungu dapat diduga mengandung permanganat.

a. Uji nyala

Salah satu metode reaksi kering dalam analisis kualitatif adalah uji nyala (*flame test*). Logam atau ion logam yang dipanaskan pada temperatur tinggi akan berada pada keadaan tereksitasi karena elektron berpindah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Keadaan ini tidak stabil, sehingga elektron cenderung kembali ke keadaan dasar dengan mengemisikan energi yang berupa sinar tampak. Setiap unsur memiliki spektrum emisi sinar tampak yang khas sehingga akan memunculkan warna yang berbeda untuk setiap unsur. Dengan demikian, keberadaan suatu unsur dapat diketahui berdasarkan warna-warna yang teramati. Namun, pengamatan dengan mata telanjang sangat terbatas, sehingga tidak banyak unsur yang dapat diamati dengan cara ini. Proses emisi seperti inilah yang kemudian dijadikan salah satu dasar untuk analisis secara spektrofotometri. Namun, topik ini di luar cakupan buku ini.

Uji nyala dilakukan menggunakan kawat platina atau kawat nikel-kromium (nikrom). Kawat platina harus dipijarkan terlebih dahulu sampai tidak mewarnai api sebelum digunakan dan dicuci dengan HCl pekat. Selanjutnya, kawat platina dicelupkan ke dalam larutan ataupun padatan (serbuk) bahan yang akan dianalisis dan dipanaskan di bagian luar api dari pembakar Bunsen. Uap yang dilepaskan dari pemanasan itu akan menyebabkan api berwarna yang warnanya akan tergantung pada jenis kation yang ada (Tabel 5.1).

Tabel 5.1. Warna uji nyala

Bahan mungkin berisi	Warna api
Li	Merah
Na	Kuning
K	Ungu
Ca	Merah kekuningan
Ba	Hijau kekuningan
Cu	Hijau kebiruan

b. Reaksi basah

Analisis dengan reaksi basah dilakukan dengan mengamati fenomena-fenomena yang terjadi sebagai hasil dari reaksi kimia pada larutan. Fenomena-fenomena tersebut adalah (i) pembentukan endapan, (ii) pembentukan gas, (iii) bentuk kristal yang khas, (iv) perubahan warna, dan (v) larutnya padatan/endapan.

Pada bab sebelumnya telah dibahas tentang pembentukan endapan secara kuantitatif melalui perhitungan K_{sp} . Pembentukan endapan dalam suatu reaksi kimia dapat pula dikenali secara kualitatif dengan mengacu pada aturan kelarutan (Tabel 5.2).

Tabel 5.2. Aturan kelarutan

1. Senyawa mudah larut: <ol style="list-style-type: none"> a. Senyawa-senyawa logam alkali (golongan 1A) dan ion ammonium (NH_4^+) b. Senyawa-senyawa nitrat dan asetat c. Senyawa-senyawa klorida, bromida, dan iodida, kecuali dari Pb^{2+}, Ag^+, dan Hg_2^{2+} d. Senyawa-senyawa sulfat, kecuali Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, dan Hg_2^{2+}
--

2. Senyawa tak larut:

- a. Senyawa-senyawa hidroksida dan sulfida, kecuali dari logam golongan 1A dan ion ammonium. Sulfida dari logam golongan 2A juga larut, hidroksida dari Ca^{2+} , Sr^{2+} , dan Ba^{2+} sedikit larut.
- b. Senyawa-senyawa karbonat dan fosfat, kecuali dari logam golongan 1A.

Kelarutan dipengaruhi juga oleh beberapa faktor seperti temperatur, tekanan, konsentrasi komponen lain dalam larutan, dan komposisi pelarut. Untuk reaksi yang dilakukan dalam wadah terbuka pada tekanan atmosfer, pengaruh tekanan dapat diabaikan. Secara umum, peningkatan temperatur dapat meningkatkan kelarutan, meskipun ada pengecualian pada beberapa reaksi, seperti pada kalsium sulfat yang berlaku sebaliknya. Suatu zat akan memiliki kelarutan yang berbeda pada pelarut yang berbeda. Hal ini dapat dimanfaatkan untuk pemisahan, misalnya pada pemisahan ion logam melalui ekstraksi pelarut.

Secara umum, reaksi yang digunakan untuk analisis kualitatif di buku ini dilakukan pada pelarut air. Komponen lain dalam larutan dapat berupa ion sejenis maupun tak sejenis. Ion sejenis adalah ion yang juga merupakan salah satu konstituen zat yang dianalisis atau diendapkan. Misalnya pada reaksi pengendapan AgCl , keberadaan $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ akan mengurangi kelarutan AgCl karena adanya ion sejenis yaitu ion Cl^- dari $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$.

Identifikasi suatu kation atau anion tunggal dalam suatu larutan relatif mudah. Namun apabila terdapat beberapa kation (atau anion) dalam satu larutan maka identifikasinya menjadi lebih sulit, terlebih lagi apabila kation-kation tersebut memiliki karakteristik yang mirip. Ion-ion pengganggu harus dipisahkan terlebih dahulu sebelum pengujian dilakukan. Pemisahan ini dapat dilakukan dengan mengendapkan ion-ion tersebut melalui pengendapan secara sistematis berdasarkan kecenderungannya untuk membentuk endapan atau ion-ion kompleks. Endapan yang terbentuk dari suatu reaksi dapat berupa kristal maupun koloid (melalui flokulasi atau koagulasi).

2. ANALISIS KUALITATIF KATION

Analisis kualitatif kation bertujuan untuk mengidentifikasi kation yang ada dalam suatu sampel larutan. Meskipun analisis kation dengan peralatan modern telah banyak berkembang, analisis kualitatif melalui uji kimia sederhana tetap dipelajari dan dipraktikan di laboratorium pendidikan. Hal ini dikarenakan teknik analisis ini merupakan sarana yang baik untuk mengembangkan keterampilan laboratorium dan memahami teori dan konsep dasar kimia larutan, seperti asam-basa, kelarutan dan kesetimbangan ion kompleks.

Salah satu sistematika pemisahan kation yang sangat umum dan dikenal luas adalah sistem yang diperkenalkan oleh R. Fresenius pada tahun 1841, meskipun berbagai modifikasi telah dilakukan untuk menyempurnakan proses identifikasi kation ini. Pada sistem ini, kation diklasifikasikan ke dalam 5 golongan berdasarkan reaksinya terhadap suatu pereaksi. Pereaksi yang digunakan antara lain asam klorida (HCl), asam hidrosulfurat/hidrogen sulfida (H_2S), ammonium sulfida ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$), dan ammonium karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Klasifikasi ini didasarkan pada pembentukan endapan ketika suatu kation berreaksi dengan salah satu pereaksi tersebut. Kelima golongan kation tersebut adalah sebagai berikut.

Kation golongan 1

Kation golongan ini membentuk endapan dengan larutan asam klorida encer ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$). Kation yang termasuk dalam golongan ini adalah timbal(II) (Pb^{2+}), raksa(I) (Hg_2^{2+}), dan perak(I) (Ag^+). Apabila suatu larutan mengandung berbagai macam kation* (terdapat sekitar 25 kation), maka ketiga kation tersebut yang akan mengendap sebagai garam klorida, sedangkan kation lainnya tetap larut dalam larutan.

Kation golongan 2

Kation golongan ini tidak berreaksi dengan HCl , namun membentuk endapan dengan H_2S pada kondisi asam. Kation yang termasuk dalam golongan ini adalah raksa(II), tembaga(II), bismuth(III), cadmium(II), timah(II), timah(IV), arsen(III), arsen(V), antimoni(III), dan antimoni(V). Empat kation yang disebut pertama, dikategorikan sebagai sub-golongan

2a, membentuk endapan garam sulfida yang tidak larut dalam ammonium polisulfida. Enam kation sisanya, disebut sub-golongan 2b, larut dalam ammonium polisulfida.

Kation golongan 3

Kation golongan ini tidak bereaksi dengan HCl maupun H₂S pada kondisi asam, tetapi membentuk endapan dengan ammonium sulfida pada kondisi netral atau basa. Kelarutan garam sulfida golongan ini relatif lebih besar dibandingkan kelarutan sulfida golongan 2, sehingga dibutuhkan konsentrasi ion sulfida yang lebih besar untuk pengendapannya. Hal ini dapat dipenuhi apabila kondisinya basa (pH ~9). Kation golongan ini diantaranya besi(II), besi(III), kobalt(II), nikel(II), mangan(II), krom(III), aluminium(III), dan seng(II).

Aluminium hidroksida dan krom hidroksida memiliki kelarutan yang relatif kecil, sehingga adanya ion OH⁻ yang dibebaskan oleh amonia sudah cukup untuk mengendapkan secara sempurna kedua hidroksida tersebut.

Kation golongan 2 dan 3 diendapkan sebagai garam sulfidanya, namun keduanya dipisahkan dalam golongan yang berbeda. Kation golongan 2 diendapkan pada kondisi asam (H₂S) sedangkan kation golongan 3 diendapkan pada kondisi basa ((NH₄)₂S).

Kation golongan 4

Kation golongan ini tidak membentuk endapan dengan reagen golongan 1, 2, dan 3, tetapi membentuk endapan dengan reagen ammonium karbonat dengan keberadaan ammonium klorida pada kondisi netral. Kation golongan ini adalah kalsium(II), stronsium(II), dan barium(II).

Kation golongan 5

Kation yang tidak membentuk endapan dengan reagen golongan 1, 2, 3, dan 4 dikelompokkan dalam golongan 5 ini, yaitu magnesium(II), litium(I), natrium(I), kalium(I), dan ion ammonium.

a. Pemisahan Kation ke dalam Golongannya

Analisis kualitatif terhadap suatu sampel yang mengandung berbagai macam kation dapat dilakukan dengan mengacu sistematika penggolongan kation seperti yang telah dijelaskan. Prosedur analisis berikut ini dilakukan untuk sampel dalam bentuk larutannya. Apabila sampel awal berupa padatan maka diperlukan pelarutan terlebih dahulu untuk menghasilkan suatu larutan yang siap dianalisis. Proses pelarutan dapat dipelajari dari buku-buku analisis lain.

Berikut ini adalah prosedur analisis untuk pemisahan kation ke dalam golongannya.

- 1) Larutan sampel ditambah HCl encer (2 M) berlebih. Apabila terbentuk endapan yang berwarna putih, maka sampel mengandung satu atau lebih kation golongan 1. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci, dan digunakan untuk uji penegasan (lihat sub-section berikutnya). Filtrat hasil penyaringan digunakan untuk langkah (2). Apabila tidak terbentuk endapan berarti Pb^{2+} , Ag^+ , dan Hg_2^{2+} tidak ada dalam sampel.
- 2) Filtrat dari langkah (1) ditambah HCl sampai pH $\sim 0,5$, kemudian dipanaskan dan dialiri gas H_2S . Apabila terbentuk endapan, endapan disaring dan dicuci untuk dilakukan uji penegasan kation golongan 2. Sementara itu, filtratnya digunakan untuk pengujian pada langkah (3). Apabila tidak terbentuk endapan, berarti tidak ada kation golongan 2, pengujian dapat langsung dilanjutkan dengan langkah (3).
- 3) Filtrat dari langkah (2) dididihkan lalu ditambah NH_4Cl dan kemudian NH_4OH sampai larutan bercampur sempurna dengan pH ~ 9 . Selanjutnya, larutan ditambahkan $(NH_4)_2S$ dan dididihkan. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci untuk uji penegasan, sedangkan filtratnya diuji dengan langkah (4).
- 4) Filtrat dari langkah (3) dididihkan lalu ditambah dengan NH_4OH dan $(NH_4)_2CO_3$ (pH 9,5). Campuran dipertahankan beberapa saat pada $60^\circ C$, lalu dididihkan lagi. Endapan yang terbentuk disaring dan dicuci untuk uji penegasan kation golongan 4. Sementara filtratnya digunakan untuk langkah (5).

5) Filtrat dari langkah (4) digunakan untuk uji penegasan keberadaan kation golongan 5.

Prosedur tersebut dapat pula disusun seperti Tabel 5.3.

Tabel 5.3. Pemisahan kation-kation ke dalam golongannya (asam-asam organik, fosfat, silikat, dan fluorida dianggap tak ada)

1. Larutan sampel ditambah HCl encer berlebih atau sampai tak terjadi endapan lagi			
2. Saring dan cuci endapan yang terbentuk dengan HCl encer.			
Residu	Filtrat (golongan 2 – 5)		
Endapan golongan 1: AgCl (Pt) Hg ₂ Cl ₂ (Pt)	1. Tambahkan 1 mL 3% H ₂ O ₂ (a)		
	2. Jadikan pH larutan = 0,5 dengan menambahkan NH ₃ /HCl (b)		
PbCl ₂ (Pt)	3. Panaskan sampai mendidih lalu alirkan H ₂ S sampai tak terjadi endapan lagi		
	4. Saring dan cucilah endapan dengan larutan encer NH ₄ NO ₃ (c)		
Residu	Filtrat (golongan 3 – 5)		
Endapan golongan 2: HgS (Ht) PbS (Ht)	1. Didihkan sampai sisa-sisa H ₂ S hilang, periksa dengan kertas Pb-asetat		
	2. Tambahkan 2 mL HNO ₃ pekat lalu didihkan lagi (d)		
Bi ₂ S ₃ (Ht)	3. Tambahkan 1-2 gr NH ₄ Cl padat, didihkan dan tambahkan NH ₃ sampai basa		
	4. Didihkan lagi, saring waktu panas, cuci dengan NH ₄ NO ₃ 2%		
CdS (Ku)	Residu		Filtrat (golongan 3B – 5)
	Endapan golongan 3A: CuS (Ht) SnS ₂ (Ku)	1. Tambahkan 2-3 mL larutan NH ₃	
Fe(OH) ₃ (Ck)		2. Alirkan H ₂ S saring dan cucilah endapan dengan larutan NH ₄ Cl + (NH ₄) ₂ S	
	Residu	Filtrat (golongan 4 - 5)	

	Sb ₂ S ₃ (Or)	Cr(OH) ₃ (Hj)	Endapan golongan 3B:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tambahkan HAc encer dan uapkan sampai kental (e) lalu dinginkan 2. Tambahkan HNO₃ pekat, panaskan sampai kering dan menimbulkan asap putih (f) 3. Dinginkan dan tambahkan 3 mL HCl encer dan 10 mL aquades, diaduk sampai larut dan bila perlu disaring 4. Tambah 0,25 gr NH₄Cl padat dan larutan pekat NH₃ sampai basa (g) 5. Sambil diaduk, ditambah larutan (NH₄)₂CO₃ berlebihan 6. Panaskan pada penangas air 50-60°C sambil diaduk, saring, cuci dengan air panas (h) 				
	As ₂ S ₃	Al(OH) ₃ (Pt)	CoS (Ht)					
		MnO ₂ .xH ₂ O (Ck)	NiS (Ht) MnS (Mm) ZnS (Pt)					
				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Residu</th> <th>Filtrat</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Endapan golongan 4: CaCO₃ (Pt) SrCO₃ (Pt) BaCO₃ (Pt)</td> <td>Golongan 5: Mg²⁺, K⁺, Na⁺</td> </tr> </tbody> </table>	Residu	Filtrat	Endapan golongan 4: CaCO ₃ (Pt) SrCO ₃ (Pt) BaCO ₃ (Pt)	Golongan 5: Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺
Residu	Filtrat							
Endapan golongan 4: CaCO ₃ (Pt) SrCO ₃ (Pt) BaCO ₃ (Pt)	Golongan 5: Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺							

Ket.: Pt: putih, Ht: hitam, Ku: kuning, Or: orange, Ck: coklat, Hj: hijau, Mm: merah muda.

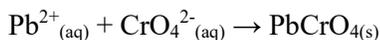
b. Identifikasi Kation dalam Golongan

Pada bagian ini akan disajikan cara-cara mengidentifikasi atau uji penegasan keberadaan suatu kation yang telah dipisahkan berdasarkan golongannya. Uji penegasan untuk setiap kation perlu dilakukan untuk memastikan keberadaan kation tertentu dalam sampel setelah dilakukan pemisahan dari kation lainnya. Meskipun pemisahan ini kadang tidak mutlak diperlukan karena pengujian dilakukan dengan pereaksi spesifik yang hanya memberikan perubahan tertentu terhadap suatu kation. Pembahasan yang lebih lengkap tentang identifikasi dan uji penegasan ini dapat dilihat di buku Vogel (*Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*) karena di sini hanya dibahas beberapa contoh saja.

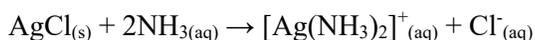
Kation golongan 1

Apabila terbentuk endapan berwarna putih dengan penambahan $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, maka satu, dua atau ketiga kation golongan ini pasti ada dalam larutan uji. Untuk memastikan kation apa yang membentuk endapan diperlukan pengujian lebih lanjut. $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$ adalah yang paling mudah larut (kelarutannya paling besar) diantara $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ dan $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$. Apabila endapan dicuci dengan air panas, PbCl_2 akan larut, namun apabila larutan didinginkan, endapan putih PbCl_2 berbentuk kristal jarum akan terbentuk kembali.

Untuk memastikan keberadaan Pb^{2+} , filtrat atau larutan hasil pencucian dengan air panas ditambah dengan ion kromat (CrO_4^{2-}). Adanya Pb^{2+} akan membentuk $\text{PbCrO}_{4(\text{s})}$ yang berwarna kuning dan lebih sukar larut dibandingkan PbCl_2 .

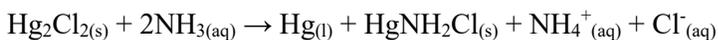


Endapan golongan klorida yang tidak larut dengan air panas selanjutnya direaksikan dengan $\text{NH}_{3(\text{aq})}$. Apabila mengandung $\text{AgCl}_{(\text{s})}$, endapan akan larut dan membentuk ion kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.



Apabila larutan hasil reaksi ini ditambah dengan asam nitrat, $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, maka ion perak akan kembali mengendap sebagai $\text{AgCl}_{(\text{s})}$.

Apabila dalam sampel terdapat $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$, reaksi dengan $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ akan menyebabkan reaksi redoks yang salah satu hasil reaksinya adalah logam merkuri yang berwarna hitam ($\text{Hg}_{(\text{l})}$). Namun, endapan yang terbentuk akan berwarna abu-abu gelap yang merupakan hasil campuran antara $\text{Hg}_{(\text{l})}$ berwarna hitam dan $\text{HgNH}_2\text{Cl}_{(\text{s})}$ (raksa(II) amidoklorida) berwarna putih. Warna ini digunakan sebagai penanda adanya ion raksa(I).



$\text{Hg}_{(\text{l})} + \text{HgNH}_2\text{Cl}_{(\text{s})} = \text{abu-abu gelap}$

Perlu diperhatikan juga, PbCl_2 memiliki kelarutan yang besar sehingga penambahan HCl berlebih kadang belum mampu mengendapkan Pb^{2+} secara maksimal. Akibatnya, keberadaan kation ini sering terdeteksi juga pada pengendapan kation golongan 2.

Tabel 5.4. Pemeriksaan kation golongan 1

1. Endapan kation golongan 1 ditambah 5-10 mL aquades, didihkan		
2. Saring saat masih panas.		
Residu		Filtrat
AgCl dan atau Hg_2Cl_2 Cuci dengan air panas sampai bebas Pb^{2+} Tuangkan larutan NH_3 encer pada residu yang masih di kertas saring.		PbCl_2 <u>Penegasan :</u> Jika diinginkan terbentuk kristal jarum, atau ditambah sedikit larutan $\text{NH}_4\text{Ac} + \text{K}_2\text{CrO}_4$ terbentuk endapan kuning PbCrO_4
Residu	Filtrat	
Hitam Hg Positif	<u>Penegasan:</u> Tambah HNO_3 encer sampai berlebihan, jika terbentuk endapan putih: Ag Positif	
		Pb Positif

Identifikasi kation golongan 2 – 5 disajikan dalam tabel-tabel berikut:

Kation golongan 2

Tabel 5.5. Pemisahan kation golongan 2

1. Endapan kation golongan 2 ditambah 5 mL larutan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 2. Panaskan 50-60 °C agar lebih mudah larut 3. Saring dan cuci residu dengan larutan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$	
Residu	Filtrat
Golongan 2A HgS, PbS, Bi ₂ S ₃ , CdS, CuS	Golongan 2B $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$

Tabel 5.6. Pemeriksaan kation golongan 2A

1. Endapan golongan 2A ditambah 5 mL HNO_3 encer dan dididihkan 2. Saring dan cuci dengan air					
Residu	Filtrat				
Hitam: HgS)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$				
<u>Penegasan:</u> 1. Tambah HCl pekat + aqua bromata dan panas-kan sampai larut dan sisa-sisa Br_2 hilang 2. Tambah larutan $\text{SnCl}_2 \rightarrow$ ppt putih yang	Ambil sedikit larutan, periksa Pb dengan menambahkan asam sulfat encer + alkohol \rightarrow ppt putih. Jika Pb ada maka tambahkan larutan H_2SO_4 encer dan panaskan sampai keluar asap putih. Dinginkan dan tambahkan air, saring dan cuci dengan air.				
	Residu	Filtrat			
	Putih: PbSO_4	Ion-ion Bismuth, Kupri, dan Kadmium. Tambah larutan NH_3 berlebihan, saring.			
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="text-align: center;">Residu</th> <th style="text-align: center;">Filtrat</th> </tr> <tr> <td> </td> <td> </td> </tr> </table>	Residu	Filtrat		
Residu	Filtrat				

menjadi abu-abu.	Tambah larutan NH ₄ Ac + HAc + K ₂ CrO ₄ → ppt kuning	Putih: Bi(OH) ₃ Tambahkan larutan Na-stannit → hitam (Na ₂ SnO ₂)	Berisi Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ dan atau Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ Jika larutan berwarna biru, maka Cu pasti ada. Jika tak berwarna, Cu tidak ada, Cd mungkin ada. 1. Tambah HAsetat encer + K ₄ [Fe(CN) ₆ → ppt merah coklat: Cu Positif 2. Tambah KCN sampai tak berwarna + H ₂ S → ppt kuning: Cd Positif
Hg Positif	Pb Positif	Bi Positif	

Tabel 5.7. Pemeriksaan kation golongan 2B

<p>1. Larutan ditambah HCl encer sampai asam, uji dengan kertas lakmus</p> <p>2. Panaskan, saring, dan cuci endapan dengan larutan H₂S</p> <p>3. Endapan ditambah 10 mL HCl pekat, didihkan dan encerkan dengan air lalu disaring.</p>	
Residu	Filtrat
<p>Berisi As₂S₃ dan atau As₂S₅</p> <p>Larutkan dalam 4 mL larutan NH₃ encer panas, saring (jika perlu), tambahkan 4 mL 3% H₂O₂ dan panaskan untuk meng-oksidasi arsenit menjadi arsenat.</p>	<p>Berisi H(SbCl₄) dan H₂(SnCl₆)</p> <p>Bagi filtrat menjadi 2 bagian:</p> <p>Bagian 1 ditambah larutan NH₃ encer sampai alkalis. Tambahkan 1 - 2 g asam oksalat, didihkan dan aliri dengan gas H₂S → endapan orange Sb₂S₃: Sb Positif</p>

<p>Tambahkan sedikit larutan Mg-nitrat, aduk lalu diam-kan → endapan putih Mg(NH₄)AsO₄.6H₂O: As Positif</p> <p><u>Penegasan:</u></p> <p>Saring endapan tersebut, tambahkan larutan AgNO₃ dan beberapa tetes HAc. Pada residu → merah coklat AgAsO₄.</p>	<p>Bagian 2 dinetralkan. Tambahkan sedikit Fe dan panaskan untuk mereduksi stani menjadi stano, lalu disaring. Masukkan filtrat ke dalam larutan sublimat → endapan putih atau abu-abu: Sn Positif</p>
---	---

Kation golongan 3

Kation golongan ini memiliki konfigurasi elektron orbital d yang tidak penuh, sehingga memiliki tingkat oksidasi yang bervariasi, kecuali Al³⁺ dan Zn²⁺. Hal ini memungkinkan pembentukan ion kompleks yang memiliki warna-warna spesifik, sehingga pengamatan warna sering digunakan sebagai deteksi awal keberadaan kation golongan ini.

Tabel 5.8. Pemeriksaan kation golongan 3 (Fe)

<ol style="list-style-type: none"> 1. Endapan ditambah 10 mL aquadest 2. Tambahkan larutan NaOH berlebihan dan 5 mL H₂O₂ 3% 3. Didihkan sampai O₂ tak timbul lagi 4. Saring dan cuci endapan dengan larutan panas NH₄NO₃ 2% 	
Residu	Filtrat
<p>Berisi Fe(OH)₃ dan MnO₂.xH₂O</p> <p>Larutkan endapan dalam 3 mL HNO₃ (1:1), jika perlu ditambah H₂O₂ 3%.</p>	<p>Berisi Na₂CrO₄ (kuning) dan NaAlO₂ (tak berwarna)</p> <p>Jika larutan tak berwarna maka Cr pasti tidak ada.</p>

<p>Tambahkan 0,5 g Pb_3O_4, didihkan lalu diamkan \rightarrow larutan violet $HMnO_4$.</p> <p>Mn Positif</p> <p>Larutkan endapan dalam HCl encer, saring bila perlu, tambahkan sedikit larutan KSCN \rightarrow larutan merah darah.</p> <p>Fe Positif</p>	<p>Filtrat dibagi 2 bagian :</p> <p>Bagian 1 ditambah HAc. dan larutan $PbAc_2 \rightarrow PbCrO_4$ (kuning): Cr Positif</p> <p>Bagian 2 ditambah HCl sampai asam, lalu ditambah larutan NH_3 sampai alkalis.</p> <p>Didihkan \rightarrow endapan putih $Al(OH)_3$:</p> <p>Al Positif</p>
--	---

Perhatian:

Bila Fe positif, maka zat awal perlu diperiksa dengan $K_4Fe(CN)_6$ dan KSCN untuk menentukan apakah Fe terdapat dalam keadaan ferro atau ferri.

Tabel 5.9. Pemeriksaan golongan 3

Endapan ditambah beberapa mL HCl, lalu diaduk dan disaring		
Residu	Filtrat	
<p>Berisi CoS dan NiS</p> <ol style="list-style-type: none"> Larutkan dalam campuran larutan 10% $NaOCl-HCl$. Didihkan sampai semua Cl_2 hilang. 	<p>Berisi larutan $MnCl_2$ dan $ZnCl_2$</p> <ol style="list-style-type: none"> Didihkan sampai sisa-sisa H_2S hilang. Dinginkan, tambah $NaOH$ berlebihan dan beberapa mL H_2O_2 3%, didihkan lagi lalu disaring. 	
	Residu	Filtrat

<p>3. Bagi larutan menjadi 2 bagian.</p> <p>Bagian 1 ditambah 1 mL amil alkohol dan 2 g NH_4SCN padat lalu dikocok \rightarrow lapisan amil alkohol berwarna biru.</p> <p>Co Positif</p> <p>Bagian 2 ditambah larutan NH_4Cl dan NH_4OH sampai alkalis, lalu tambahkan sedikit dimethyl glioksim \rightarrow ppt merah jambu: Ni Positif</p>	<p>$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Periksa seperti pada pemeriksaan Mn pada golongan 3A.</p>	<p>Berisi Na_2ZnO_2</p> <p>Tambahkan HAc. encer sampai asam lalu alirkan H_2S ke dalamnya \rightarrow ppt putih (ZnS): Zn Positif</p>
---	---	---

Kation golongan 4

Kelarutan garam kalsium kromat relatif lebih besar dibanding dengan kelarutan barium kromat, sehingga pemisahan kedua kation ini dapat dilakukan melalui pengendapan sebagai garam kromat. Tes uji nyala terhadap kedua kation ini juga memberikan warna yang berbeda, spektrum Ca adalah merah terang, sedangkan spektrum Ba adalah hijau kekuningan.

Tabel 5.10. Pemeriksaan golongan 4 (Ca)

<ol style="list-style-type: none"> Endapan golongan 4 dilarutkan dalam 5 mL HAc 2 M panas Ambil sedikit larutan untuk pemeriksaan Ba dengan larutan K_2CrO_4. Bila Ba positif (BaCrO_4 kuning), pemeriksaan dilakukan seperti di bawah ini, bila Ba negatif, lanjutkan prosedur seperti pada bagian filtrat. Panaskan larutan (1) dan tambahkan larutan K_2CrO_4 berlebihan Saring dan cuci dengan air panas 	
Residu	Filtrat

<p>BaCrO₄ kuning.</p> <p>Larutkan dalam sedikit HCl pekat dan tegaskan dengan reaksi nyala → nyala hijau.</p> <p>Ba Positif</p>	<p>1. Filtrat ditambah larutan NH₃ sampai alkalis, lalu ditambah sedikit Na₂CO₃ → endapan putih (CaCO₃ dan SrCO₃)</p> <p>2. Larutkan endapan dalam 4 mL HAc. 2 M, tambahkan 2 mL larutan jenuh (NH₄)₂SO₄ lalu 0,2 g Na₂S₂O₃ padat (<u>lihat penjelasan</u>)</p> <p>3. Didihkan dan saring.</p>	
	Residu	Filtrat
	<p>SrSO₄</p> <p>Pijarkan endapan dan kertas saring dalam cawan. Basahi dengan HCl pekat lalu lakukan penegasan dengan reaksi nyala → nyala merah karmijn.</p> <p>Sr Positif</p>	<p>Larutan (NH₄)₂Ca(SO₄)₂</p> <p>Tambahkan larutan am-monium oksalat lalu panaskan → endapan putih (Ca-oksalat).</p> <p>Ca Positif</p>

Penjelasan :

Penambahan (NH₄)₂SO₄ jenuh menyebabkan pengendapan SrSO₄ tetapi CaSO₄ larut lagi sebagai garam kompleks. Penambahan Na₂S₂O₃ untuk memperbesar daya larut CaSO₄ sehingga tak terjadi kopresipitasi dengan SrSO₄.

Kation golongan 5

Keberadaan ion Ammonium biasanya dikenali melalui gas yang dilepaskan yaitu gas ammonia yang berbau menyengat. Reaksi pembeda terhadap keberadaan ion Mg²⁺ adalah timbulnya warna biru pada senyawa Mg(OH)₂ jika ditambah dengan reagen p-nitrobenzen-azo-resorcinol (magneson 1). Tidak dikenal reaksi spesifik terhadap dua kation lainnya (Na⁺ dan K⁺), penegasan dari keberadaan dua kation ini biasanya dilakukan dengan tes uji nyala. Pada uji nyala natrium memberikan warna kuning terang dan kalium memberikan spektrum warna ungu. Spektrum natrium akan menutupi warna spektrum kalium, oleh sebab itu agar pengamatan terhadap spektrum kalium dapat memberikan hasil yang pasti

biasanya dilakukan dengan filter kobalt yang dapat menyerap spektrum kuning dari natrium.

Tabel 5.11. Pemeriksaan Kation Golongan 5

1. Uapkan filtrat golongan 4 sampai menjadi kental 2. Tambahkan HNO ₃ pekat lalu panaskan sampai kering dan timbul asap putih 3. Larutkan residu dalam 3-4 mL aqua lalu aduk, panaskan, dan saring	
Residu	Filtrat
Larutkan dalam beberapa tetes HCl encer, lalu encerkan dengan akuades dan lakukan reaksi terhadap Mg. 1. Larutan ditambah sedikit NH ₄ Cl dan NH ₄ OH sampai alkalis, lalu ditambah larutan NaHPO ₄ dan diaduk → endapan putih Mg(NH ₄)PO ₄ .6H ₂ O 2. Larutan ditambah NH ₄ Cl dan larutan oksin dalam ammonia, lalu panaskan → endapan kuning muda. Mg Positif	Bagi filtrat menjadi 2 bagian, Bagian 1 ditambah reagen Mg-uranyl-asetat, diaduk dan diamkan → endapan kuning. Na Positif Bagian 2 ditambah larutan Na ₃ Co(NO ₂) ₆ dan beberapa tetes HAc., encerkan → endapan kuning. K Positif Tegaskan dengan reaksi nyala (kaca kobalt)

Tambahan:

Ion ammonium harus diperiksa dengan zat asal (lihat reaksi pendahuluan).

Penjelasan:

- a. Penguapan dan penambahan HNO₃ pekat dilakukan untuk menghilangkan sisa-sisa ammonium.
- b. Jika residu larut semua, filtrat dibagi menjadi 3 bagian, masing-masing untuk uji reaksi terhadap Mg, Na, dan K.

3. ANALISIS KUALITATIF ANION

Prosedur analisis anion yang ada tidak sesistematis analisis kation. Belum ada skema yang mampu membedakan jenis-jenis anion ke dalam kelompok-kelompok besar yang dapat dipisahkan antara satu kelompok dengan kelompok lainnya. Analisis anion biasanya diawali dengan uji pendahuluan untuk memperoleh gambaran tentang keberadaan suatu anion atau kelompok anion. Setelah itu, uji spesifik dilakukan terhadap jenis-jenis anion tertentu yang telah diduga keberadaannya.

Sebagaimana analisis kation, analisis anion juga dilakukan dalam bentuk larutannya. Apabila sampel sukar larut, sampel dapat dididihkan bersama dengan padatan natrium karbonat. Melalui perlakuan ini, anion-anion dalam sampel akan bereaksi dengan natrium karbonat membentuk garam natrium yang mudah larut dalam air dan menyisakan kationnya sebagai karbonat yang sukar larut atau produk hidrolisisnya.

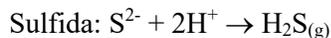
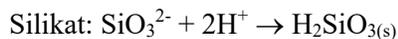
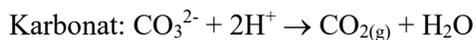
Berikut ini adalah beberapa cara pengenalan anion yang dapat digunakan untuk mengklasifikasi atau mengidentifikasi anion.

a. Klasifikasi 1

Klasifikasi anion ini adalah salah satu contoh pengelompokan anion yang dibagi berdasarkan reaksinya dengan asam klorida encer ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$) dan perbedaan kelarutannya sebagai garam barium dan perak. Empat golongan anion dan karakteristiknya adalah sebagai berikut:

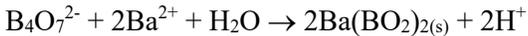
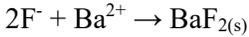
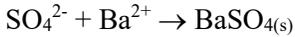
Anion 1

Anion golongan ini bereaksi dengan $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ menghasilkan gas atau endapan, yaitu karbonat, silikat, sulfida, sulfit, dan tiosulfat.



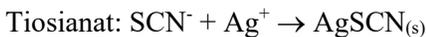
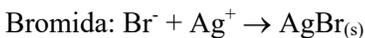
Anion 2

Anion golongan ini tidak bereaksi dengan $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ namun membentuk endapan dengan ion barium pada kondisi netral. Anion golongan ini adalah sulfat, fosfat, fluorida, dan borat.



Anion 3

Anion golongan ini tidak bereraksi dengan $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ maupun ion barium, namun membentuk endapan dengan ion perak dalam media asam nitrat encer. Anion golongan ini adalah klorida, bromida, iodida, dan tiosianat.



Anion 4

Anion-anion yang tidak bereaksi dengan pereaksi-pereaksi di atas dikelompokkan pada golongan ini, yaitu ion nitrit, nitrat, dan klorat.

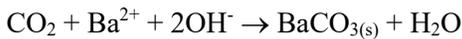
b. Klasifikasi 2

Anion dikelompokkan menjadi tiga kelompok besar; (a) anion-anion yang membentuk gas ketika direaksikan dengan asam (HCl encer atau H_2SO_4 encer), (b) anion-anion yang membentuk endapan dengan reagen seperti AgNO_3 , BaCl_2 , PbNO_3 dan lain-lain, dan (c) kelompok anion yang dapat dikenali melalui reaksi redoks. Namun tetap saja pengelompokan ini tidak mutlak karena ada beberapa anion yang dapat membentuk gas dengan asam sekaligus membentuk endapan ketika bereaksi dengan reagen AgNO_3 , BaCl_2 , atau PbNO_3 .

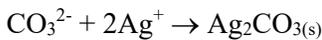
Berikut ini adalah reaksi identifikasi beberapa anion yang umum.

1. Karbonat, CO_3^{2-}

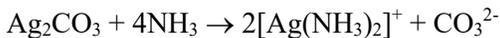
- a. Karbonat akan menghasilkan gas CO_2 dengan penambahan $\text{HCl}_{(\text{aq})}$. Gas CO_2 yang dihasilkan dapat diidentifikasi dengan mereaksikannya dengan air barit ($\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$) sehingga menghasilkan $\text{BaCO}_{3(\text{s})}$.



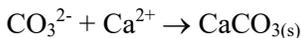
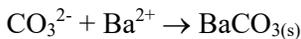
- b. Apabila direaksikan dengan AgNO_3 , karbonat akan membentuk endapan putih Ag_2CO_3 . Namun, warna endapan akan berubah menjadi kuning atau coklat apabila pereaksinya berlebih atau dididihkan karena pembentukan perak oksida (Ag_2O).



Endapan Ag_2CO_3 akan larut dalam HNO_2 dan NH_3

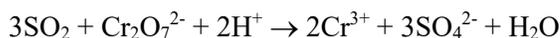
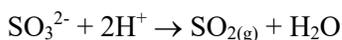


Endapan putih juga dapat terbentuk ketika direaksikan dengan barium klorida atau kalsium klorida.

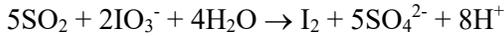


2. Sulfit, SO_3^{2-}

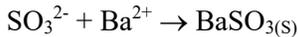
- a. Sulfit berreaksi dengan HCl encer dan H_2SO_4 encer menghasilkan gas SO_2 . Gas SO_2 dapat dikenali dari bau khas sulfur atau dapat juga diidentifikasi menggunakan kertas saring yang telah dibasahi dengan larutan asam kalium dikromat. Gas SO_2 akan berreaksi dengan dikromat ($\text{Cr}(\text{VI})$) menghasilkan $\text{Cr}(\text{III})$ yang berwarna hijau.



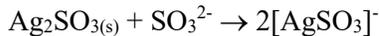
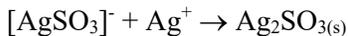
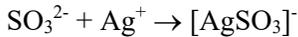
Cara lainnya adalah dengan membasahi kertas saring dengan kalium iodat dan larutan amilum. Keberadaan gas SO₂ dapat dikenali dengan menculnya warna biru pada kertas saring karena pemebntukan kompleks iodine-amilum.



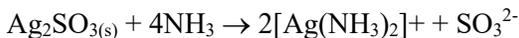
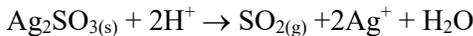
- b. Reaksi dngan barium klorida akan menghasilkan endapan putih barium sulfat.



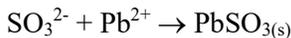
- c. Reaksi dengan AgNO₃ akan menghasilkan endpan putih Ag₂SO₃ (bertahap melalui pembentukan ion sulfitoargentat). Endapan ini akan larut pada penambahan reagen secara berlebih dan akan kembali mengendap sebagai logam perak apabila dididihkan.



- d. Endapan Ag₂SO₃ larut dalam asam nitrat encer dengan melepaskan gas SO₂. Selain itu, endapan juga larut dalam ammonia menghasilkan kompleks diamminargentat.



- e. Sulfit juga berreaksi dengan Pb asetat atau Pb nitrat menghasilkan endpan putih PbSO₃ yang larut dalam asam nitrat encer.

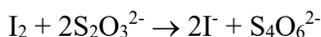


3. Tiosulfat, S₂O₃²⁻

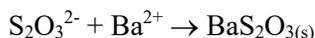
- a. Tiosulfat berreaksi dengan asam klorida encer menghasilkan sulfur dan gas SO₂ (melalui pemanasan).



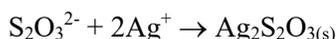
- b. Reaksi tiosulfat dengan larutan iodine merupakan reaksi penting pada titrasi iodometri. Reaksi ini menghasilkan ion tetrationsat.



- c. Reaksi dengan barium klorida akan membentuk endapan putih barium tiosulfat.



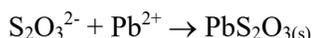
- d. Reaksi dengan perak nitrat membentuk endapan putih perak tiosulfat.



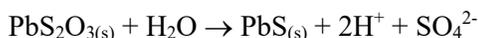
Endapan ini tidak stabil dan akan berubah menjadi kehitaman karena terdekomposisi membentuk perak sulfida.



- e. Reaksi dengan Pb asetat atau Pb nitrat akan membentuk endapan Pb tiosulfat.



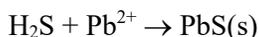
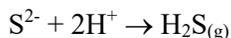
Apabila suspense dididihkan, endapan akan menjadi gelap dan akhirnya membentuk endapan hitam Pb sulfida (PbS).



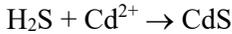
Reaksi di atas dapat digunakan untuk membedakan antara ion tiosulfat dan ion sulfid.

4. Sulfida, S^{2-}

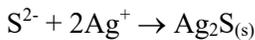
- a. Reaksi dengan HCl encer atau H_2SO_4 encer akan membebaskan gas hidrogen sulfida (H_2S). Gas ini dapat diidentifikasi melalui baunya yang khas. Selain itu, H_2S juga dapat menghitamkan kertas saring yang telah dibasahi dengan larutan Pb asetat sebagai akibat terbentuknya PbS.



H₂S juga dapat dikenali dengan cara melewatkannya pada kertas saring yang telah dibasahi dengan larutan cadmium asetat, kertas saring akan berwarna kuning karena terbentuk CdS.



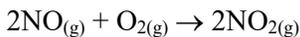
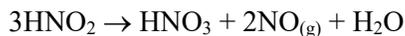
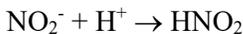
- b. Reaksi dengan larutan AgNO₃ akan membentuk endapan hitam Ag₂S. endapan ini tidak larut dalam keadaan dingin, tetapi larut dalam asam nitrat encer panas.
- c. Reaksi dengan larutan Pb asetat akan membentuk endapan hitam PbS, sedangkan dengan larutan barium klorida tidak membentuk endapan.



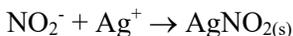
5. Nitrit, NO₂⁻

- a. Reaksi dengan HCl encer

Penambahan asam secara hati-hati akan menghasilkan cairan biru pucat yang bersifat temporer dan melepaskan asap nitrogen dioksida (NO₂) yang berwarna coklat. Cairan biru pucat menandakan terbentuknya asam nitrit bebas (HNO₂) atau anhidridanya (N₂O₃), sedangkan NO₂ terbentuk dari kombinasi NO dengan oksigen dari udara.



- b. Reaksi dengan barium klorida (BaCl₂) tidak membentuk endapan
- c. Reaksi larutan pekat dengan AgNO₃ menghasilkan endapan putih perak nitrit

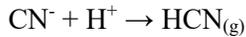


- d. Reaksi dengan kalium permanganat (KMnO₄) dalam kondisi asam akan mengubah warna ungu permanganat menjadi tak berwarna

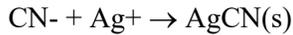


6. Sianida, CN⁻

- a. Reaksi dengan HCl encer menghasilkan asam sianida (**beracun**)



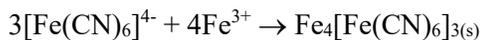
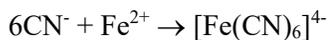
- b. Reaksi dengan AgNO₃ menghasilkan endapan putih AgCN yang akan segera larut dalam larutan sianida berlebih dengan membentuk ion kompleks disianoargentat(I) [Ag(CN)₂]⁻



Perak sianida larut dalam larutan ammonia dan dalam larutan natrium tiosulfat, tetapi tidak larut dalam asam nitrat encer.

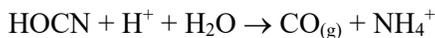
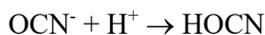
- c. Uji Prussian blue

Uji ini sangat baik untuk mengidentifikasi adanya ion sianida. Larutan sianida ditambah dengan basa kuat NaOH, beberapa milliliter larutan besi(II) sulfat yang fresh ditambahkan, kemudian campuran dididihkan. Proses tersebut akan menghasilkan ion kompleks heksasianoferat(II). Apabila ditambah dengan HCl untuk menetralkan kelebihan basa, akan terbentuk larutan jernih. Apabila larutan jernih ini ditambah dengan larutan besi(III) klorida maka endapan Prussian blue akan terbentuk. namun apabila kandungan sianida hanya sedikit, maka yang teramati adalah larutan berwarna hijau.

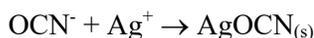


7. Sianat, OCN⁻

- a. Dengan asam sulfat encer



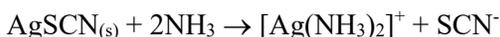
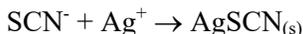
- b. Reaksi dengan AgNO₃ menghasilkan endapan putih keruh perak sianat, AgOCN yang larut dalam larutan ammonia dan dalam asam nitrat encer.



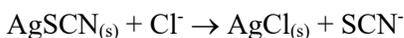
c. Tidak membentuk endapan dengan barium klorida

8. Tiosianat, SCN^-

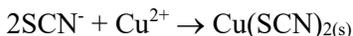
a. Reaksi dengan AgNO_3 menghasilkan endapan putih keruh perak tiosianat, AgSCN yang larut dalam larutan ammonia tetapi tidak larut dalam asam nitrat encer.



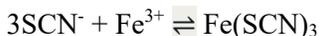
Jika dididihkan bersama dengan larutan NaCl , endapan akan berubah menjadi endapan putih AgCl .



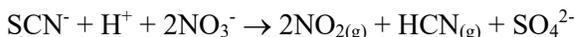
b. Reaksi dengan larutan tembaga sulfat awalnya akan membentuk larutan berwarna hijau, kemudian berubah menjadi endapan hitam tembaga(II) tiosianat.



c. Reaksi dengan larutan besi(III) klorida akan menghasilkan larutan berwarna merah darah karena terbentuk suatu kompleks besi(III) sianat.

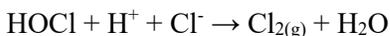
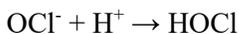


d. Reaksi dengan asam nitrat encer disertai pemanasan akan mendekomposisi tiosianat menjadi nitrogen oksida dan asam sianida (**beracun**)



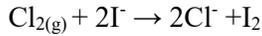
9. Hipoklorit, OCl^-

a. HCl encer akan berreaksi dengan hipoklorit menghasilkan larutan berwarna kuning yang kemudian melepaskan gas klorin.

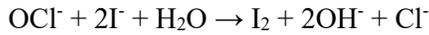


Pembentukan gas klorin dapat diidentifikasi dengan beberapa cara, diantaranya (a) warna hijau kekuningan dan baunya, (b) bleaching

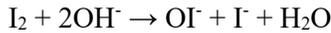
kertas lakmus basah, dan (c) mengubah warna kertas KI-amilum dari biru menjadi hitam.



- b. Dengan kertas KI-amilum akan membentuk warna hitam kebiruan pada kondisi netral atau basa lemah karena terpisahnya iodine.



Jia larutan terlalu basa maka warna akan hilang karena terbentuknya ion hipiodite dan iodide.

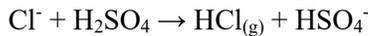


- c. Reaksi dengan larutan Pb asetat atau Pb nitrat menghasilkan Pb dioksida



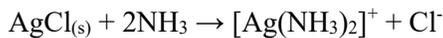
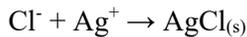
10. Klorida, Cl^-

- a. Reaksi dengan sama sulfat pekat akan menghasilkan gas hidrogen klorida.

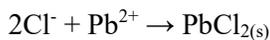


Gas HCl ini akan mengubah lakmus biru menjadi merah. Selain itu, gas ini juga dapat dikenali dari baunya yang tajam dan asapnya berwarna putih

- b. Reaksi dengan AgNO_3 menghasilkan endapan putih AgCl yang tak larut dalam air dan dalam asam nitrat encer tetapi larut dalam larutan ammonia encer. Penambahan asam akan mengendapkan kembali AgCl .



- c. Reaksi dengan timbal asetat menghasilkan endapan putih timbal klorida.



4. RANGKUMAN

Analisis kualitatif kation atau anion bertujuan untuk mengidentifikasi kation atau anion yang ada dalam suatu sampel larutan. Analisis ini dapat dilakukan dengan mengamati karakteristik reaksi kimia yang terjadi pada sampel bahan yang dianalisis. Biasanya, identifikasi dilakukan dengan mengamati fenomena-fenomena yang terjadi, seperti: (i) pembentukan endapan, (ii) pembentukan gas, (iii) bentuk kristal yang khas, (iv) perubahan warna, dan (v) larutnya padatan/endapan.

Kation dapat diklasifikasikan ke dalam 5 golongan berdasarkan reaksinya terhadap suatu pereaksi. Pereaksi yang digunakan antara lain asam klorida (HCl), asam hidrosulfurat/hidrogen sulfida (H_2S), ammonium sulfida ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$), dan ammonium karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Untuk anion, skema klasifikasi yang sistematis belum ada. Namun, beberapa upaya telah dilakukan untuk mengklasifikasikannya berdasarkan karakteristik reaksinya terhadap reagen tertentu.

SOAL FORMATIF

1. Pada analisis kualitatif, kita mengamati perubahan yang terjadi pada larutan uji sebagai hasil dari reaksi kimia yang memunculkan zat-zat baru yang berbeda dari zat semula. Terjadinya reaksi-reaksi kimia tersebut dapat dikenali secara visual (fisik), sebutkan!
2. Disediakan sejumlah kation Ag^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , dan Hg_2^{2+} . Klasifikasikan berdasarkan perbedaan kelarutannya!
3. Larutan HCl ditambahkan ke dalam suatu larutan yang diketahui mengandung ion Pb(II), Fe(III), Ca(II), dan Zn(II) sehingga terbentuk endapan putih. Ion manakah yang membentuk endapan putih tersebut? Tuliskan reaksinya!
4. Apakah yang terjadi apabila endapan putih pada soal no. 3 ditambah dengan larutan NaOH berlebih? tuliskan reaksinya!
5. Penentuan Ni dan Co dalam suatu sampel dapat dipengaruhi ion-ion pengganggu seperti Fe^{3+} , Pb^{2+} , dan Cu^{2+} . Bagaimanakah cara memisahkan ion-ion pengganggu tersebut dari Ni dan Co agar pada penentuannya diperoleh hasil yang akurat. Reagen yg disediakan antara lain H_2SO_4 , H_2S , dan ammonia (NH_3).

6. Sampel air sumur teridentifikasi sebagai berikut:
Membentuk endapan coklat dengan NaOH, membentuk larutan merah darah dg KCNS.
Perkirakan zat apa yang terkandung dalam air sumur tersebut, tuliskan reaksinya!
7. Rencanakan suatu pekerjaan untuk mengetahui bahwa suatu sampel mengandung ion karbonat!
8. Dua buah tabung reaksi masing-masing berisi ion Cl^- dan I^- . Kedua zat tersebut akan membentuk endapan dengan AgNO_3 . Endapan yang terbentuk akan larut dalam ammonia untuk Cl^- , namun tidak demikian untuk I^- . Tuliskan reaksi yg terjadi, hipotesis apakah yang dapat diambil?
9. Anion sulfida (S^{2-}) apabila direaksikan dengan HCl encer akan menghasilkan gas H_2S . Tuliskan reaksi yang terjadi dan bagaimanakah cara mengidentifikasi adanya gas H_2S .

DAFTAR PUSTAKA

- Harjadi, W. 1986. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Gramedia.
- Tim Dosen Praktikum Kimia Analitik Dasar. 2018. *Petunjuk Praktikum Kimia Analitik Dasar*. Semarang: Jurusan Kimia UNNES.
- Vogel, A. I. 1985. *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. London: Longman Group Limited.

BAB VI

PENGANTAR TITRASI VOLUMETRI

Bab ini menyajikan pengantar singkat tentang titrasi volumetri. Di sini dibahas istilah-istilah penting dalam titrasi volumetri, penggolongan titrasi volumetri, satuan-satuan konsentrasi, cara-cara pembuatan larutan, dan perhitungan dalam analisis melalui titrasi.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan dapat:

1. Menjelaskan istilah-istilah dalam titrasi volumetri,
2. Menjelaskan satuan-satuan konsentrasi dan menghitung konsentrasi larutan,
3. Menjelaskan dan merancang prosedur pembuatan larutan,
4. Menghitung dan menganalisis data-data hasil titrasi asam-basa.

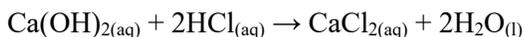
1. PENDAHULUAN

Prosedur analisis yang melibatkan pengukuran volume pereaksi yang dibutuhkan untuk bereaksi dengan suatu analit disebut dengan analisis volumetri. Pada Bab ini akan dibahas analisis volumetri yang dilakukan melalui titrasi atau disebut dengan titrasi volumetri. **Titrasi** adalah salah satu prosedur analisis kuantitatif yang dilakukan dengan mereaksikan analit dengan suatu pereaksi sehingga jumlah zat-zat yang bereaksi satu sama lain ekuivalen. **Ekuivalen** artinya zat-zat yang bereaksi telah bereaksi secara sempurna atau tepat saling menghabiskan, tidak ada yang tersisa.

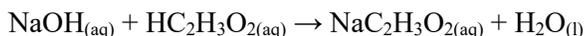
Pada titrasi, kondisi ekuivalen diperoleh dengan menambahkan pereaksi, dalam hal ini larutan standar, sedikit demi sedikit ke dalam larutan analit melalui buret (Gambar 6.1), yaitu suatu tabung gelas yang dilengkapi dengan skala volume dan kran untuk mengatur laju dan volume cairan yang

dikeluarkan sesuai dengan kebutuhan. Volume larutan yang dikeluarkan dari buret dapat dihitung dengan mengamati meniskus larutan dalam buret sebelum dan setelah titrasi.

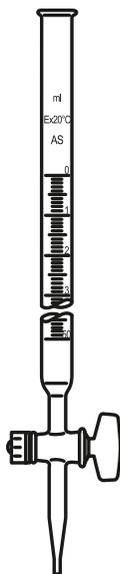
Pada reaksi yang ekuivalen, zat-zat yang berreaksi tidak selalu sama banyak, baik volume, massa, maupun jumlah molnya. Ukuran banyaknya zat-zat pereaksi hanya dapat ditentukan melalui persamaan reaksi. Misalnya pada reaksi antara Ca(OH)_2 dengan HCl ,



Reaksi tersebut akan mencapai ekuivalen apabila jumlah mol Ca(OH)_2 yang ditambahkan ke dalam larutan HCl setengah jumlah mol HCl . Ca(OH)_2 sebanyak 1 mol akan berreaksi sempurna dan tepat saling menghabiskan dengan 2 mol HCl . Jumlah mol pada saat ekuivalen tergantung dari koefisien reaksi masing-masing pereaksi. Contoh lain, reaksi antara NaOH dengan $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.



Pada reaksi ini, 1 mol NaOH akan bereaksi dengan 1 mol $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ untuk mencapai ekuivalen, sesuai dengan koefisien reaksi kedua reaktan (1:1).



Gambar 6.1. Gambar ilustrasi buret

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Burette_vertical.svg)

Selain titrasi volumetri, dikenal juga titrasi spektrometri dan titrasi elektrometri. Apabila pada titrasi volumetri dilakukan pengukuran volume larutan, pada titrasi spektrometri yang diukur adalah hasil interaksi antara suatu materi (analit) dengan radiasi elektromagnetik, misalnya absorbansi larutan, sedangkan pada titrasi elektrometri yang diukur dapat berupa voltase, arus, atau konduktansi larutan. Untuk selanjutnya, pada buku ini penyebutan titrasi adalah untuk titrasi volumetri.

2. ISTILAH-ISTILAH DALAM TITRASI

Berikut adalah beberapa istilah dalam titrasi volumetri.

- a. Titran: larutan penitrasi, yaitu larutan yang ditambahkan dari buret.
- b. Titrant: larutan yang dititrasi atau larutan yang ditambah titran.
- c. Larutan standar atau larutan baku adalah larutan yang konsentrasinya telah diketahui dengan teliti, digunakan untuk menitrasi. Larutan standar ini dibagi menjadi dua, yaitu larutan standar primer dan larutan standar sekunder.
- d. Zat standar primer: zat yang digunakan untuk membuat larutan standar primer. Zat ini memiliki kemurnian tinggi (99,9% atau lebih), tidak terdekomposisi selama penyimpanan, dan stabil. Contoh-contoh zat standar primer dapat dilihat pada Tabel 5.1.
- e. Larutan standar primer: larutan standar yang dibuat dari zat standar primer, konsentrasinya pasti dan stabil atau tidak berubah-ubah.
- f. Larutan standar sekunder: larutan standar yang konsentrasinya telah ditentukan dengan larutan standar primer melalui titrasi (disebut dengan standarisasi), yang selanjutnya dapat digunakan sebagai larutan standar pada titrasi. Larutan ini dibuat dari zat standar sekunder (Tabel 6.1)
- g. Kurva titrasi: grafik yang menyajikan perubahan konsentrasi/pH larutan yang dititrasi terhadap penambahan volume larutan standar selama proses titrasi
- h. Titik akhir titrasi: titik pada saat penambahan titran dihentikan. Titik akhir titrasi ini dapat ditentukan dengan mendeteksi perubahan warna larutan.

- i. Titik ekuivalen: titik pada kurva titrasi yang menunjukkan titran dan titrat tepat habis bereaksi/ tepat bereaksi sempurna. Titik ekuivalen ini dapat juga disebut sebagai titik akhir teoritis, sedangkan yang teramati pada saat titrasi adalah titik akhir titrasi. Hasil titrasi yang presisi memiliki titik akhir titrasi yang berimpit dengan titik ekuivalen.
- j. Kesalahan titrasi: perbedaan antara titik akhir titrasi dengan titik ekuivalen. Kesalahan titrasi dapat juga diamati dengan melakukan titrasi blanko, yaitu melakukan titrasi yang sama tanpa adanya analit. Volume titran yang dibutuhkan dalam titrasi blanko digunakan untuk mengoreksi volume titran pada titrasi analit, volume titrasi analit dikurangi dengan volum titrasi blanko.
- k. Indikator: reagen yang memiliki sifat fisik (biasanya warna) yang dapat berubah secara cepat di sekitar titik ekuivalen. Indikator ini digunakan untuk menandai/menunjukkan telah tercapainya titik akhir titrasi.

Tabel 6.1. Beberapa contoh zat standar primer dan zat standar sekunder

Zat standar primer	Zat standar sekunder
Arsen(III) oksida (As_2O_3)	Natrium hidroksida (NaOH)
Natrium tetraborat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)	Asam klorida (HCl)
Natrium oksalat ($Na_2C_2O_4$)	Kalium permanganat ($KMnO_4$)
Kalium iodida (KI)	Natrium tiosulfat ($Na_2S_2O_3$)
Kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$)	Perak nitrat ($AgNO_3$)
Asam benzoat (C_6H_5COOH)	Besi(II) sulfat ($FeSO_4$)
Natrium karbonat (Na_2CO_3)	Barium hidroksida ($Ba(OH)_2$)

3. PENGGOLONGAN TITRASI

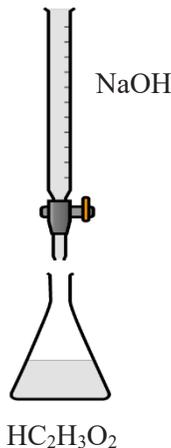
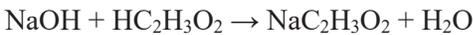
Berdasarkan reaksi yang terjadi, titrasi dapat digolongkan menjadi:

- Titration asidi-alkalimetri/ titration asam-basa/ titration penetralan. Titrasi ini melibatkan reaksi antara asam dan basa. Titrant dapat berupa asam dengan titratnya basa, atau sebaliknya.
- Titration pengendapan, yaitu titration yang melibatkan pembentukan endapan.
- Titration kompleksometri, yaitu titration yang melibatkan pembentukan senyawa kompleks logam-ligan.
- Titration redoks, yaitu titration yang melibatkan terjadinya reaksi redoks antara titran dan titrat.

Sementara itu, berdasarkan prosesnya, terdapat titration langsung, titration tidak langsung, dan titration balik/ titration kembali.

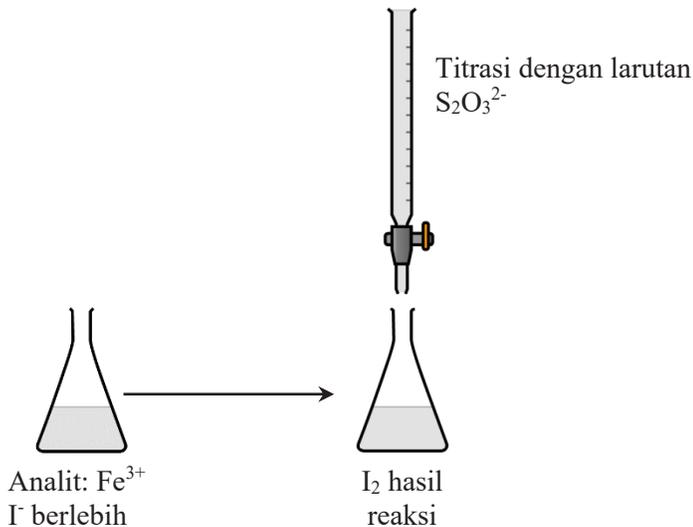
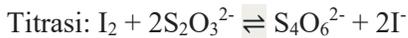
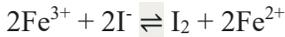
- Titration langsung. Pada titration ini analit secara langsung digunakan sebagai penitrasi atau sebagai zat yang dititrasi

Contoh: titration $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dengan NaOH



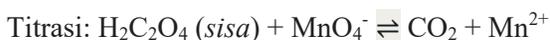
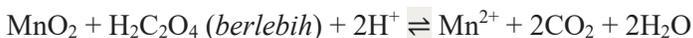
- Titration tidak langsung: analit direaksikan dengan pereaksi berlebih, lalu hasil reaksinya dititrasi.

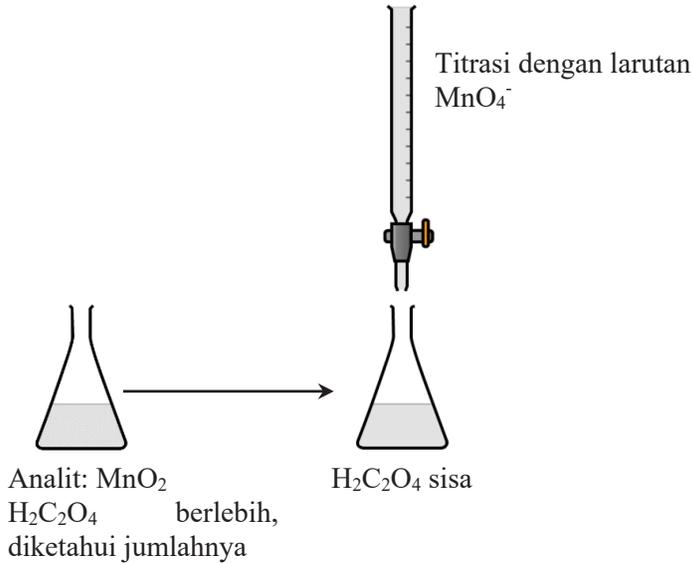
Contoh: penentuan kadar besi (Fe^{3+}). Analit, Fe^{3+} direaksikan dengan I^- berlebih sehingga menghasilkan I_2 . Selanjutnya I_2 yang terbentuk dititrisi dengan larutan standar tiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Jadi, yang dititrisi bukan analit secara langsung, namun hasil reaksi antara analit dengan suatu pereaksi.



- c. Titrasi balik/ titrasi kembali: analit direaksikan dengan pereaksi berlebih yang diketahui jumlahnya, kemudian kelebihan/sisa pereaksi dititrisi. Titrasi ini dapat pula dikategorikan sebagai titrasi tidak langsung.

Contoh: penentuan MnO_2 . Analit, MnO_2 direaksikan dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ berlebih dan diketahui jumlahnya. Selanjutnya, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sisa atau yang tidak bereaksi dengan analit dititrisi dengan larutan standar MnO_4^- .

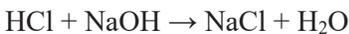




Back titration is performed when the end point of back titration is clearer/easier to observe compared to if performed directly, or when the conditions of the first reagent are required for the reaction to proceed completely/successfully.

Not all substances/compounds that exist in their liquid form can be determined using titration. There are several conditions (requirements) for titration to be performed. These conditions include:

1. Reaction between titrant and analyte must be stoichiometric. This means the reaction can be written in a chemical equation that is known for certain. Therefore, the products of the reaction between titrant and analyte are known for certain, so the reaction can be written and balanced. As an example, the reaction between HCl and NaOH can be written for certain as follows:



2. Reaction between titrant and analyte must proceed quickly, this is to ensure the titration process proceeds quickly and the equivalence point is known quickly.

3. Tidak ada reaksi lain yang mengganggu reaksi antara titran dan analit. Bila ada zat-zat pengganggu maka zat tersebut harus dihilangkan. Sebagai contoh, apabila kita melakukan titrasi asam asetat dengan NaOH maka tidak boleh ada asam lain yang nantinya akan mengganggu reaksi antara asam asetat dan NaOH
4. Bila reaksi antara titran dengan analit telah berjalan dengan sempurna (artinya titran dan analit sama-sama habis bereaksi) maka harus ada sesuatu yang dapat dipergunakan sebagai penanda keadaan ini. Penanda dapat berupa perubahan warna larutan atau perubahan sifat fisik larutan lain yang dapat diamati.
5. Kestimbangan reaksi harus mengarah jauh ke pembentukan produk (konstanta kesetimbangannya tinggi) sehingga dapat diukur secara kuantitatif. Bila reaksi tidak mengarah jauh ke pembentukan produk maka akan sulit untuk menentukan titik akhir titrasi.

4. SATUAN KONSENTRASI

Secara umum konsentrasi menyatakan banyaknya zat terlarut per banyaknya total sampel (zat terlarut dan pelarut) atau per banyaknya pelarut. Meskipun zat terlarut dan pelarut lebih sering diasosiasikan dengan cairan, namun satuan konsentrasi dapat digunakan juga untuk fase gas maupun padatan. Tabel 6.2 menunjukkan beberapa satuan konsentrasi yang sering digunakan dan pada bagian ini akan dibahas beberapa diantaranya.

Tabel 6.2. Satuan konsentrasi

Nama	Definisi	Satuan
Molaritas	$\frac{\text{mol zat terlarut}}{\text{liter larutan}}$	<i>M</i>
Normalitas	$\frac{\text{ekiv. zat terlarut}}{\text{liter larutan}}$	<i>N</i>
Persen berat	$\frac{\text{g zat terlarut}}{100 \text{ g larutan}}$	% b/b
Persen volume	$\frac{\text{mL zat terlarut}}{100 \text{ mL larutan}}$	% v/v

Nama	Definisi	Satuan
Persen berat per volume	$\frac{g \text{ zat terlarut}}{100 \text{ mL larutan}}$	% b/v
<i>Part per million</i> (bagian per juta)	$\frac{g \text{ zat terlarut}}{10^6 \text{ g larutan}}$	ppm

a. Molaritas

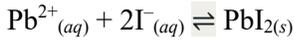
Molaritas merupakan satuan konsentrasi larutan yang sering digunakan. Satuan ini menyatakan konsentrasi sebagai banyaknya mol solut per liter larutan (mol/L atau mmol/mL atau *M*). Konsentrasi molar biasanya dinotasikan dengan menggunakan kurung siku, misalnya konsentrasi molar X ditulis [X].

b. Normalitas

Normalitas (*N*) merupakan satuan konsentrasi yang sering digunakan dalam analisis secara titrasi. Namun, pemakaiannya di laboratorium sudah mulai ditinggalkan. Satuan ini dalam perhitungan stoikiometrinya sangat terkait dengan reaksi kimia yang berlangsung. Sebagai gantinya, Molaritas (*M*) lebih umum digunakan untuk menyatakan konsentrasi suatu larutan.

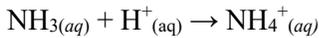
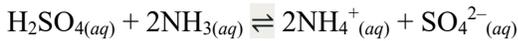
Normalitas suatu larutan menunjukkan banyaknya mol ‘unit yang bereaksi’ per liter. Satu mol unit yang berreaksi dinamakan ekuivalen. Dengan demikian, satuan normalitas adalah ekuivalen per liter (ek/L). Istilah ekuivalen ini berbeda dengan istilah ekuivalen yang disebutkan pada bagian awal bab ini. Di sini, ekuivalen adalah banyaknya spesi kimia yang berreaksi secara stoikiometri dengan spesi kimia yang lain. Dari definisi ini, ekuivalen dan juga normalitas merupakan fungsi dari reaksi kimia yang melibatkan spesi-spesi yang berreaksi. Artinya, nilainya sangat tergantung pada reaksi yang terjadi dan tidak dapat dihitung tanpa mengetahui reaksi yang terjadi.

Penentuan ekuivalen (*n*) suatu spesi berbeda untuk tiap jenis reaksi. Nilainya tergantung pada unit reaksi dari spesi-spesi kimia yang terlibat. Pada reaksi pengendapan, misalnya, unit reaksi adalah muatan kation atau anion yang terlibat dalam reaksi. Untuk reaksi,



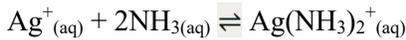
$n=2$ untuk Pb^{2+} dan $n=1$ untuk I^{-} .

Pada reaksi asam-basa, unit reaksinya adalah banyaknya ion H^{+} yang didonorkan oleh asam atau diterima oleh basa. Untuk reaksi antara asam sulfat dan ammonia,



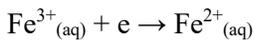
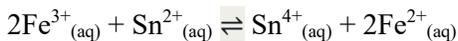
Untuk reaksi di atas, $n=2$ untuk H_2SO_4 dan $n=1$ untuk NH_3 .

Untuk reaksi pembentukan kompleks, unit reaksinya adalah banyaknya pasangan elektron yang dapat diterima oleh logam atau didonorkan oleh ligan. Dalam reaksi antara Ag^{+} dan NH_3



Harga n untuk Ag^{+} adalah 2 dan untuk NH_3 adalah 1.

Terakhir, dalam reaksi redoks, unit reaksinya adalah banyaknya elektron yang dilepaskan oleh agen pereduksi atau diterima oleh agen pengoksidasi, sehingga untuk reaksi



$n=1$ untuk Fe^{3+} dan $n=2$ untuk Sn^{2+} .

Berdasarkan contoh-contoh di atas, penentuan besarnya ekuivalen suatu spesi kimia membutuhkan pengetahuan tentang bagaimana spesi tersebut bereaksi. Demikian pula pada penentuan Normalitas. Oleh karena itu, untuk memudahkan penentuan dan pelabelan konsentrasi suatu larutan digunakan satuan yang lebih umum yaitu molaritas (M).

c. Persen berat dan persen volume

Persen berat (%b/b), persen volume (%v/v), dan persen berat-volume (%b/v) merupakan satuan konsentrasi yang menyatakan banyaknya zat terlarut per 100 satuan sampel. Persen berat adalah massa zat terlarut (gram) dalam 100 g larutan. Persen volume adalah volume zat terlarut (mL) dalam 100 mL larutan, sedangkan persen berat-volume adalah massa zat terlarut (gram) dalam 100 mL larutan. Misalnya suatu larutan yang memiliki konsentrasi 25%b/v artinya larutan tersebut mengandung 25 g zat terlarut dalam 100 mL larutan.

d. Hubungan N dan M

Dalam perhitungan mol suatu zat, $\text{mol} = \text{massa zat (g)} / \text{berat molekul}$. Sedangkan untuk perhitungan ekuivalen, $\text{ek} = \text{massa zat (g)} / \text{berat ek (BE)}$. Berat ekuivalen ini adalah rasio dari berat rumus (*formula weight*) atau berat molekul (BM) suatu spesi kimia terhadap ekuivalennya:

$$\text{BE} = \text{BM}/n$$

BE adalah berat ekuivalen atau *equivalent weight* (EW), yaitu massa satu ekuivalen suatu spesi kimia. Sedangkan BM atau FW (*formula weight*) adalah massa satu mol suatu spesi kimia.

Telah disebutkan di atas bahwa normalitas,

$$N = \frac{\text{ek}}{\text{volume}} = \frac{\text{massa (g)} / \text{BE}}{\text{volume (L)}}$$

Melihat hubungan BE dan BM, maka

$$N = \frac{\frac{\text{massa}}{\text{BM}/n}}{\text{volume}} = n \times \frac{\text{massa}/\text{BM}}{\text{volume}} = n \times \frac{\text{mol}}{\text{volume}}$$

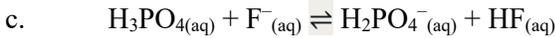
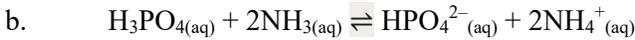
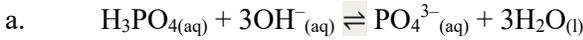
Jadi, hubungan normalitas dan molaritas adalah

$$N = n \times M$$

Definisi n ini berbeda untuk jenis reaksi yang berbeda seperti telah dijelaskan sebelumnya.

Contoh soal:

Hitunglah berat ekuivalen dan normalitas larutan 6,0 M H_3PO_4 jika diketahui reaksinya sebagai berikut:



Jawab:

H_3PO_4 merupakan suatu asam, maka ekuivalennya ditentukan dari banyaknya ion H^+ yang didonorkan kepada basa. Untuk reaksi a, b, dan c ekuivalennya berturut-turut 3, 2, dan 1. Maka, berat ekuivalen dan normalitasnya adalah:

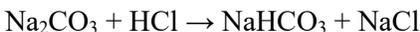
a. $\text{BE} = \text{BM}/n = 98/3 = 32,67$; $\text{N} = n \times \text{M} = 3 \times 6,0 = 18 \text{ N}$

b. $\text{BE} = 98/2 = 49$; $\text{N} = 12 \text{ N}$

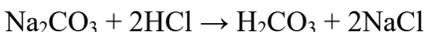
c. $\text{BE} = 98/1 = 98$; $\text{N} = 6,0 \text{ N}$

Contoh ini jelas menunjukkan bahwa molaritas suatu larutan adalah nilai yang pasti, konsentrasi H_3PO_4 pada reaksi a, b, atau c adalah 6,0 M. Sementara itu, normalitasnya berbeda-beda tergantung pada reaksi yang terjadi.

Penggunaan indikator yang berbeda dalam titrasi juga dapat menyebabkan perbedaan konsentrasi dalam N dan M. Misalnya pada titrasi Na_2CO_3 dengan HCl. Apabila digunakan indikator fenolftalin, reaksi yang terjadi hingga perubahan warna larutan adalah:



Pada reaksi di atas hanya satu H^+ yang terlibat, sehingga $n = 1$, $\text{BE} = \text{BM}$, dan larutan 1 M = 1 N. Namun, apabila menggunakan indikator metil orange, maka reaksi yang berlangsung selama titrasi adalah:



Reaksi tersebut melibatkan dua H^+ , sehingga $n = 2$, $BE = \frac{1}{2}BM$, dan larutan $1 M = 2 N$.

5. PEMBUATAN LARUTAN

Larutan dapat dibuat dari zat yang berfase cair maupun padat. Apabila dibuat dari zat yang berfase cair maka disebut dengan **pengenceran**, sedangkan apabila zat asalnya berfase padat maka prosesnya disebut **pelarutan**.

Pada pembuatan larutan melalui pengenceran, konsentrasi (molaritas) dan volume larutan yang akan dibuat ditentukan terlebih dahulu. Konsentrasi larutan pekat/stok juga harus diketahui. Selanjutnya, volume larutan awal (V_1) yang dibutuhkan untuk pengenceran dihitung dengan rumus pengenceran:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Contoh:

Larutan standar HCl 0,1 M sebanyak 500 mL akan dibuat dari larutan HCl pekat dengan kadar 37 %b/b dan kerapatan 1,2 g/mL. Massa molar HCl adalah 36,5 g/mol.

Langkah pertama adalah menghitung volume yang dibutuhkan.

$$\text{Massa 1 liter HCl pekat adalah } 1,2 \frac{g}{ml} \times 1000 \text{ mL} = 1200 \text{ g}$$

Massa HCl dalam 1 liter HCl pekat adalah

$$0,37 \frac{g \text{ HCl}}{g \text{ larutan}} \times 1200 \frac{g \text{ larutan}}{\text{liter}} = 444 \frac{g \text{ HCl}}{\text{liter}}$$

$$\text{Molaritas HCl pekat, } C = \frac{444 \frac{g \text{ HCl}}{\text{liter}}}{36,5 \frac{g \text{ HCl}}{\text{mol}}} = 12,16 \text{ M}$$

Jadi, HCl pekat yang dibutuhkan adalah,

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$12,16 \times V_1 = 0,1 \text{ M} \times 500 \text{ mL}$$

$$V_1 = 4,1 \text{ mL}$$

Setelah diketahui volume larutan HCl pekat yang dibutuhkan, larutan HCl pekat diambil dengan pipet ukur sebanyak 4,1 mL dan dimasukkan ke

dalam labu takar 500 mL yang telah diisi akuades setengah volume. Setelah semua HCl dimasukkan, pengenceran dilanjutkan sampai tanda batas. Setelah itu larutan dikocok sampai homogen.

Pada proses pelarutan, pertama tentukan massa molar atau BM zat yang akan dilarutkan dan berapa konsentrasi dan volume larutan yang akan dibuat. Selanjutnya, massa zat (m) yang diperlukan dapat dihitung dengan mempertimbangkan kemurniannya.

$$m = BM \times C \times V$$

C dan V berturut-turut adalah konsentrasi dan volume larutan yang akan dibuat.

Contoh, pembuatan 250 mL larutan Na_2CO_3 0,1 M. Massa molar Na_2CO_3 adalah 106 g/mol. Massa Na_2CO_3 yang diperlukan adalah

$$m = 106 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ mol/L} \times 0,25 \text{ L} = 2,65 \text{ g}$$

Jadi, langkah pertama untuk membuat 250 mL larutan Na_2CO_3 0,1 M adalah menimbang Na_2CO_3 sebanyak 2,65 g. Hasil penimbangan ini ditransfer secara kuantitatif ke dalam labu takar 250 mL, kemudian ditambahkan akuades kira-kira 200 mL. Campuran di dalam labu takar diaduk/dikocok hingga semua padatan (Na_2CO_3) terlarut. Kemudian, akuades ditambahkan lagi hingga tanda batas dan kocok kembali sehingga larutan homogen.

6. PERHITUNGAN DALAM TITRASI

Seperti telah disebutkan, proses titrasi dihentikan saat tercapai titik ekuivalen, yaitu titik pada saat titrant dan titrat tepat saling menghabiskan. Perhitungan titrasi dapat dilakukan dengan memegang prinsip ini.

Pada titik ekuivalen:

$$\text{ekuivalen titrant} = \text{ekuivalen titrat}$$

$$(N \times V)_{\text{titran}} = (N \times V)_{\text{titrat}}$$

N adalah konsentrasi larutan dalam normalitas, yaitu (mili)ekuivalen/(mili)liter dan V adalah volume larutan dalam Liter atau

mililiter. N_{titran} dan V_{titrat} diketahui, sedangkan V_{titran} diperoleh dari hasil titrasi, sehingga N_{titrat} dapat dengan mudah dihitung.

Cara perhitungan ini terlihat sederhana. Namun, hubungan yang mudah dan sederhana ini justru dapat menimbulkan kesalahan yang disebabkan karena kekeliruan penentuan jumlah ekuivalen suatu zat. Akibatnya, terjadi kesalahan dalam menentukan konsentrasi dalam N karena penentuan berat ekuivalen berbeda-beda tergantung pada jenis titrasinya ataupun indicator yang digunakan (lihat kembali pembahasan tentang hubungan N dan M).

Berat ekuivalen bukanlah besaran yang selalu tetap. Akibatnya, N dapat memiliki nilai yang berbeda untuk larutan yang sama jika reaksi yang terjadi selama titrasi berbeda. Dalam setiap larutan, nilai yang pasti/tidak berubah-ubah adalah mol dan molaritas (M), sedangkan ekuivalen dan N dapat berubah tergantung pada jenis dan kondisi titrasi. Oleh karena itu, untuk menghindari kesalahan perhitungan akibat penerapan ekuivalen yang tidak tepat, perhitungan titrasi dapat dilakukan dengan menerapkan konsep mol dan prinsip-prinsip stoikiometri. Langkah terpenting adalah mengkorelasikan antara mol titran dengan mol titrat atau analit. Untuk itu, reaksi yang terjadi antara titran dan titrat harus dapat dituliskan dengan benar. Secara lebih spesifik, perhitungan titrasi ini akan dibahas di masing-masing bab titrasi.

Contoh soal:

1. Konsentrasi ion klorida bebas dalam serum darah dapat ditentukan melalui titrasi dengan larutan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Suatu sampel serum darah sebanyak 0,5 mL dititrasi dengan $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 8×10^{-4} M. Berapakah konsentrasi ion klorida dalam sampel tersebut apabila titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan titran sebanyak 2,45 mL.

Jawab:

Tulis reaksinya dan pastikan telah setara: $2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{HgCl}_2_{(\text{aq})}$

Gunakan prinsip-prinsip stoikiometri untuk melakukan perhitungan.

$$\text{Mol titran, } mmol \text{ Hg(NO}_3)_2 = M \times V = 8 \times 10^{-4} \frac{mmol}{mL} \times 2,45 \text{ mL} = 1,96 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

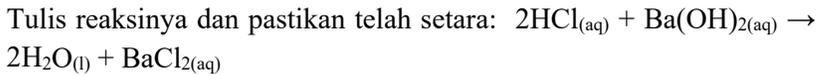
Berdasarkan persamaan reaksi di atas, maka mol Cl^- adalah dua kali mol $\text{Hg(NO}_3)_2$

$$\begin{aligned} mmol \text{ Cl}^- &= 2 \times mmol \text{ Hg(NO}_3)_2 = 2 \times 1,96 \times 10^{-3} \text{ mmol} \\ &= 3,92 \times 10^{-3} \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{Maka konsentrasi Ba(OH)}_2 \text{ adalah } \frac{3,92 \times 10^{-3} \text{ mmol}}{0,5 \text{ mL}} = 7,84 \times 10^{-3} \text{ M}$$

2. Seorang mahasiswa melakukan titrasi untuk menentukan konsentrasi larutan barium hidroksida. Sebanyak 25 mL larutan tersebut dititrasi dengan larutan standar asam klorida 0,14 M. Titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan titran sebanyak 23,3 mL. Berapakah konsentrasi larutan barium hidroksida tersebut?

Jawab:



$$\text{Mol titran, } mmol \text{ HCl} = M \times V = 0,14 \frac{mmol}{mL} \times 23,3 \text{ mL} = 3,262 \text{ mmol}$$

Berdasarkan persamaan reaksi di atas, maka mol Ba(OH)_2 adalah setengah mol HCl

$$\begin{aligned} mmol \text{ Ba(OH)}_2 &= \frac{1}{2} \times mmol \text{ HCl} = \frac{1}{2} \times 3,262 \text{ mmol} \\ &= 1,631 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{Maka konsentrasi Ba(OH)}_2 \text{ adalah } \frac{1,631 \text{ mmol}}{25 \text{ mL}} = 0,0652 \text{ M}$$

3. Kadar asam cuka pasaran akan ditentukan secara titrasi. Suatu sampel asam cuka diambil sebanyak 25 mL, lalu diencer dengan akuades hingga 1000 mL. Larutan hasil pengenceran diambil sebanyak 50 mL, ditambah 1 tetes indikator fenolftalin kemudian dititrasi dengan larutan standar NaOH 0,1 N. Titik akhir titrasi dicapai setelah

penambahan 8 mL titran. Apabila massa jenis asam cuka pasar adalah 1,0 g/mL, berapakah kadar sampel asam cuka tersebut dalam %b/b?

Jawab:

Karena satuan konsentrasi dalam N , maka soal ini dapat dikerjakan sebagai berikut:

Kandungan asam cuka adalah asam asetat, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Pada titik ekuivalen:

ek. titran = ek. titrat

$$(N \times V)_{\text{titran}} = (N \times V)_{\text{titrat}}$$

$$(N \times V)_{\text{NaOH}} = (N \times V)_{\text{as. asetat}}$$

$$(8 \times 0,1) = (N \times 50)$$

$$N_{\text{as. asetat}} = \frac{0,8}{50} = 1,6 \times 10^{-2} N = 1,6 \times 10^{-2} M$$

$$\text{Mol asam asetat} = 1,6 \times 10^{-2} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \times 50 \text{ mL} = 0,8 \text{ mmol}$$

$$\text{Massa asam asetat} = 0,8 \text{ mmol} \times 60 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 48 \text{ mg}$$

Jadi massa asam asetat dalam 50 mL larutan yang dititrasi adalah 48 mg.

$$\text{Massa asam asetat dalam 1000 mL sampel yang dianalisis} = 48 \text{ mg} \times \frac{1000 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 960 \text{ mg}$$

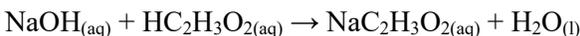
Massa 960 mg atau 0,96 g ini adalah massa asam asetat dalam 25 mL sampel asam cuka yang dianalisis.

$$\text{Massa sampel asam cuka} = 25 \text{ mL} \times 1,0 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 25 \text{ g}$$

$$\text{Kadar asam asetat} = \frac{0,96 \text{ g}}{25 \text{ g}} \text{ atau } \frac{3,84 \text{ g}}{100 \text{ g}}$$

Jadi kadar sampel asam cuka adalah 3,84 %b/b.

Soal ini juga dapat diselesaikan dengan prinsip stoikiometri, berdasarkan reaksi antara titran NaOH dengan asam asetat, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.



Diketahui konsentrasi NaOH 0,1 N = 0,1 M

mol HC₂H₃O₂ = mol NaOH = 0,1 M x 8 mL = 0,8 mmol

Selanjutnya dihitung massa asam asetat dan seterusnya mengikuti langkah perhitungan sebelumnya.

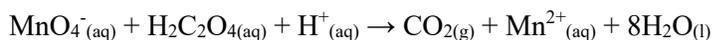
7. RANGKUMAN

Titration volumetric is one of the quantitative analysis methods that have been known and still widely applied for various analytical needs up to now. The equipment and procedure that are simple make titration still many studied and applied in chemical analysis. Titration is used in quantitative analysis of a solution, although not all substances/compounds that are in the form of their solution can be determined with the titration method. Several conditions must be met, among others reactions that occur must be stoichiometric, fast, and there are no other reactions that interfere, there are indicators that can be used to know whether the reaction has proceeded completely or not. Titration is carried out with standard solutions that have been known concentration. Standard solutions are made from standard substances through dissolution or dilution.

SOAL FORMATIF

1. Sebutkan dan jelaskan syarat-syarat suatu zat dapat dianalisis melalui titrasi.
2. Bagaimanakah cara membuat larutan berikut
 - a. Larutan NaOH 0,1 M sebanyak 500 mL dari kristal NaOH
 - b. Larutan asam asetat 5%v/v sebanyak 2 L dari asam asetat glasial pekat
3. Berapakah normalitas larutan SO₄²⁻ 0,1 M pada reaksi-reaksi berikut?
 - a. $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - b. $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s})$
 - c. $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

4. Larutan ammonia pekat mengandung 28,0%b/b NH₃ dengan massa jenis 0,899 g/mL. Berapakah volume larutan pekat tersebut yang dibutuhkan untuk membuat larutan ammonia 0,074 M sebanyak 1000 mL?
5. Hitunglah molaritas larutan kalium dikromat yang dibuat dengan cara melarutkan 9,52 g K₂Cr₂O₇ dengan akuades dalam labu takar 100 mL.
6. Berapa volume larutan KOH 0,15 M yang dibutuhkan untuk menitrasi larutan H₃PO₄ 0,065 M sebanyak 40 mL?
7. Kalium hidrogen ftalat, KHC₆H₄O₄, atau KHP, merupakan zat yang seringkali digunakan untuk menstandarisasi larutan basa. Suatu sampel KHP sebanyak 0,45 g berreaksi dengan 3,2 mL larutan NaOH melalui titrasi. Berapakah konsentrasi molar NaOH?
8. Sebanyak 20 mL sampel asam oksalat dititrasi dengan 0,092 M larutan kalium permanganat menurut reaksi berikut,



Titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan 23,30 mL larutan kalium permanganat. Hitunglah konsentrasi molar sampel asam oksalat tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

- Harjadi, W. 1986. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Gramedia.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.

BAB VII

TITRASI ASAM-BASA

Bab ini membahas titrasi asam-basa. Pembahasannya meliputi pengenalan zat-zat standar untuk titrasi asam-basa, indikator titrasi asam basa, pembuatan kurva titrasi asam-basa, serta contoh-contoh penerapan titrasi asam-basa pada penentuan campuran asam, basa, dan atau garam, serta penentuan kadar protein dengan metode Kjeldahl.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah mempelajari Bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan dan menerapkan prinsip-prinsip titrasi asam basa
2. Menjelaskan dan menerapkan penggunaan zat-zat standar untuk keperluan titrasi asam-basa
3. Menjelaskan dan menerapkan penggunaan indikator titrasi asam-basa
4. Menjelaskan, membuat, dan menafsirkan kurva titrasi asam-basa
5. Menghitung, menganalisis, dan menyimpulkan data-data hasil titrasi asam-basa

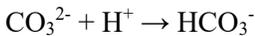
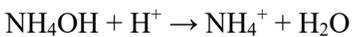
1. PENGANTAR TITRASI ASAM-BASA

Titrasi asam-basa banyak digunakan dalam analisis kimia. Pada sub-bab ini selain dibahas aspek teoritis titrasi asam-basa disajikan juga beberapa contoh penerapannya dalam analisis kimia. Seringkali penerapan titrasi asam-basa terbatas pada perhitungan berapa banyak kandungan asam atau basa pada suatu sampel. Padahal ada informasi-informasi lain yang dapat diperoleh dengan menganalisis kurva titrasi asam-basa. Kurva titrasi dapat menunjukkan perubahan pH selama titrasi, yang selanjutnya data ini dapat diolah untuk memperoleh data-data lain yang terkait. Misalnya, banyaknya komponen dalam larutan analit, harga K_a atau K_b suatu asam atau basa

lemah, dan lain-lain. Sebutan lain untuk titrasi asam-basa adalah titrasi asidi-alkalimetri, titrasi penetralan, atau titrasi netralisasi.

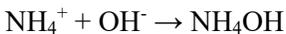
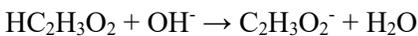
a. Asidimetri

Asidimetri adalah titrasi terhadap suatu larutan basa atau larutan garam terhidrolisis yang berasal dari suatu asam lemah dengan larutan standar asam kuat. Contohnya adalah titrasi larutan basa NH_4OH dengan larutan standar HCl atau titrasi larutan garam Na_2CO_3 dengan larutan standar HCl . Reaksi yang terjadi adalah:



c. Alkalimetri

Alkalimetri adalah titrasi terhadap suatu asam atau larutan garam terhidrolisis yang berasal dari suatu basa lemah dengan larutan standar basa kuat. Contohnya adalah titrasi larutan $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dengan larutan standar NaOH atau titrasi larutan NH_4NO_3 dengan larutan standar NaOH . Reaksi yang terjadi adalah:



d. Larutan Standar

Tabel 7.1 menunjukkan zat-zat yang dapat diperoleh dengan kemurnian tinggi untuk digunakan sebagai larutan standar dalam titrasi asam basa. Zat-zat dengan kemurnian tinggi ini yang dapat digunakan untuk membuat larutan standar primer, yaitu larutan standar yang dapat langsung digunakan dalam suatu proses titrasi tanpa perlu distandarisasi terlebih dahulu. Larutan NaOH dan KOH yang sering digunakan dalam titrasi asam-basa bukanlah larutan standar primer, karena zat ini mengandung karbonat (hasil reaksi dengan CO_2 di udara) dan mudah menyerap uap air dari udara (higroskopis). Larutan standar yang didapat dari zat padat yang

kemurniannya rendah seperti NaOH dan KOH disebut dengan larutan standar sekunder. Larutan ini harus distandarisasi terlebih dahulu dengan larutan standar primer, misalnya dengan kalium hidrogen ftalat, sebelum digunakan dalam suatu proses titrasi. Standarisasi adalah titrasi yang dilakukan untuk menentukan konsentrasi yang tepat dari calon larutan standar.

Tabel 7.1. Zat standar primer untuk titrasi asam-basa

Senyawa	Kerapatan (g/mL)	BM	Catatan
<i>Asam</i>			
Kalium hidrogen ftalat, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	1,64	204,233	Digunakan untuk standarisasi basa dengan indikator fenolftalin
Asam oksalat, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	126,070	
Asam klorida, HCl	1,20	36,461	
Kalium hidrogen iodat, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$	-	389,912	Suatu asam kuat. Titik akhir titrasi dapat dideteksi dengan menggunakan indikator pada kisaran pH 5 – 9
<i>Basa</i>			
Natrium karbonat, Na_2CO_3	2,53	105,989	Natrium karbonat ini dapat dititrasi dengan asam dengan titik akhir titrasi pada pH 4-5. Mendekati titik akhir titrasi, larutan dididihkan untuk

Senyawa	Kerapatan (g/mL)	BM	Catatan
			mengeluarkan CO ₂ .
Natrium borat, Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	1,73	381,367	Larutan standar boraks dapat dititrasi dengan asam menggunakan indikator metil merah $B_4O_7 \cdot 10H_2O^{2-} + 2H^+ \rightarrow 4B(OH)_3 + 5H_2O$
Merkuri(II) oksida, HgO	11,1	216,59	HgO murni dilarutkan dalam I ⁻ dan Br ⁻ berlebih, membebaskan 2OH ⁻ . $HgO + 4I^- + H_2O \rightarrow Hg_4^{2-} + 2OH^-$
Tris(hidroksimetil)aminometan (atau tris)	1.33	121,136	Dititrasi dengan asam kuat dengan titik akhir titrasi pada pH 4,5 – 5 $H_2NC(CH_2OH)_3 + H^+ \rightarrow H_3N^+C(CH_2OH)_3$

Catatan:

Larutan basa (misal NaOH 0,1 M) harus dijauhkan dari udara karena akan mengabsorb CO₂: $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$

Larutan basa kuat dapat bereaksi dengan gelas. Oleh karena itu, penyimpanan terbaik adalah menggunakan wadah plastik (polietilen) dan ditutup rapat, dengan cara ini larutan relatif masih dapat digunakan untuk dalam waktu satu minggu.

2. KURVA TITRASI

Kurva titrasi asam-basa menyatakan hubungan antara pH larutan terhadap volume titran yang ditambahkan selama titrasi, sehingga pada kurva titrasi ini dapat dilihat perubahan pH pada setiap penambahan titran. Proses yang terjadi selama titrasi dapat diketahui dengan menginterpretasikan kurva titrasinya. Langkah pertama yang perlu dilakukan untuk membuat kurva titrasi adalah menuliskan reaksi kimia yang terjadi antara titran dan analit yang nantinya dapat digunakan untuk menentukan komposisi dan pH pada setiap penambahan titran. Pemilihan indikator yang tepat untuk suatu titrasi asam-basa juga dapat ditentukan melalui kurva titrasi. Berikut ini contoh-contoh kurva titrasi asam-basa:

a. Titrasi Basa Kuat dengan Asam Kuat

Contoh pertama adalah titrasi asam kuat dan basa kuat, yaitu titrasi antara 50 mL NaOH 0,02 M dengan 0,1 M HCl. Reaksi kimia yang terjadi adalah $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Konstanta kesetimbangan untuk reaksi tersebut adalah $K = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$, harga K yang besar artinya reaksi berlangsung sempurna (berkesudahan). Setiap H^+ yang ditambahkan akan berreaksi secara stoikiometrik dengan OH^- .

Sebagai permulaan, volume HCl yang dibutuhkan untuk mencapai titik ekuivalen (TE) dapat dihitung:

mmol HCl pada TE = mmol OH^- yang dititrasi

$$V_e \times 0,1 \text{ M} = 50 \text{ mL} \times 0,02 \text{ M}$$

$$V_e = 10 \text{ mL}$$

Artinya, ketika 10 mL HCl telah ditambahkan, titik ekuivalen telah tercapai. OH^- telah tepat berreaksi dengan H^+ . Sebelum titik ini masih terdapat OH^- yang belum bereaksi, sedangkan setelah melewati titik ini, ada kelebihan H^+ dalam larutan.

Pada titrasi basa kuat dengan asam kuat, kurva titrasi dapat dibagi menjadi empat bagian yang melibatkan perbedaan cara perhitungan pH-nya.

1. Sebelum mencapai titik ekuivalen. pH ditentukan oleh kelebihan OH^- dalam larutan.

pH larutan mula-mula, sebelum mulai titrasi

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_w - \text{pOH} \\ &= 14 - \log [\text{OH}^-] \\ &= 14 - \log 0,02 \\ &= 12,3 \end{aligned}$$

2. Selama titrasi, sebelum titik ekuivalen. Misalnya setelah 3 mL HCl ditambahkan. Konsentrasi OH^- yang tersisa:

$[\text{OH}^-] = \text{fraksi } \text{OH}^- \text{ sisa} \times \text{konsentrasi } \text{OH}^- \text{ awal} \times \text{faktor pengenceran}$

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \left(\frac{10 - 3}{10} \right) \times 0,02 \times \left(\frac{50}{50 + 3} \right) = 0,013 \text{ M} \\ [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0,013} = 7,7 \times 10^{-13} \\ \text{pH} &= 12,11 \end{aligned}$$

3. Saat titik ekuivalen. H^+ tepat berreaksi dengan semua OH^- membentuk H_2O , sehingga pH ditentukan oleh disosiasi air.

Pada titik ini, H^+ yang ditambahkan telah cukup untuk berreaksi dengan seluruh OH^- . Larutan yang ada sama dengan larutan yang diperoleh ketika melarutkan NaCl dalam air. pH larutan ditentukan melalui disosiasi air:



$$x \quad x$$

$$K_w = x^2; x = 1 \times 10^{-7} \text{ M, maka pH} = 7,00$$

pH pada titik ekuivalen dalam semua titrasi basa/asam kuat dengan asam/basa kuat adalah 7 pada 25°C.

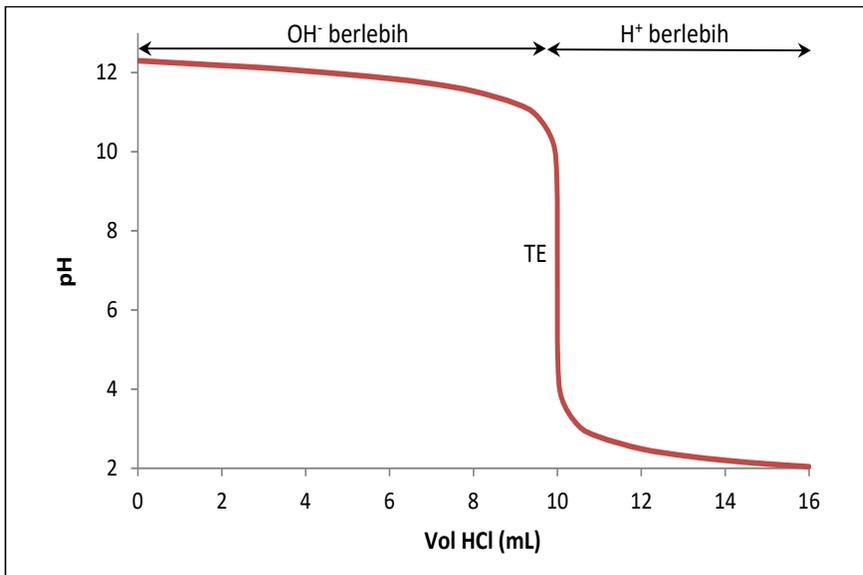
4. Setelah titik ekuivalen. pH ditentukan dari kelebihan H^+ dalam larutan.

Setelah melewati titik ekuivalen, konsentrasi H^+ menjadi berlebih. Misalnya setelah penambahan 10,5 mL titrant,

$[\text{H}^+] = \text{konsentrasi } \text{H}^+ \text{ awal} \times \text{factor pengenceran}$

$$[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M} \times \left(\frac{0,5}{50 + 10,5} \right) = 8,26 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3,08$$



Gambar 7.1. Kurva titrasi 50 mL NaOH 0,02 M dengan HCl 0,1 M

Contoh lain titrasi asam kuat dengan basa kuat adalah titrasi 25 mL HCl 0,1 M dengan NaOH 0,1 M.

1. Sebelum NaOH ditambahkan, larutan hanya mengandung asam kuat HCl. Larutan ini memiliki $[H_3O^+] = 0,1 \text{ M}$ dan $\text{pH} = 1,00$
2. Setelah penambahan 24 mL NaOH 0,1 M. banyaknya mol H_3O^+ yang dititrasi adalah

$$25 \text{ mL} \times \frac{0,1 \text{ mmol } H_3O^+}{1 \text{ mL}} = 2,5 \text{ mmol } H_3O^+$$

Banyaknya mmol OH^- adalah

$$24 \text{ mL} \times \frac{0,1 \text{ mmol } OH^-}{1 \text{ mL}} = 2,4 \text{ mmol } OH^-$$

Reaksi netralisasi:

	H_3O^+	+	OH^-	\rightarrow	$2H_2O$
Awal	2,5 mmol		-		-
Penambahan			2,4 mmol		
Reaksi	-2,4 mmol		-2,4 mmol		
Setelah reaksi	0,10 mmol		≈ 0		

Sisa 0,1 mmol H_3O^+ berada dalam 49 mL larutan (25 mL asam mula-mula + 24 mL basa yang ditambahkan).

$$[H_3O^+] = \frac{0,1 \text{ mmol } H_3O^+}{49 \text{ mL}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log (2 \times 10^{-3}) = 2,70$$

3. Saat titik ekuivalen yaitu setelah penambahan 25 mL NaOH 0,1 M. Pada titik ini, HCl ternetralisasi sempurna dan titik ada kelebihan atau sisa NaOH. Larutan pada titik ekuivalen ini adalah $NaCl_{(aq)}$, karena Na^+ dan Cl^- terhidrolisis dalam air maka $\text{pH} = 7,00$
4. Setelah penambahan 26 mL NaOH 0,1 M. pH pada titik ini ditentukan oleh basa berlebih yaitu $26 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mmol/L} = 2,6 \text{ mmol}$

	H_3O^+	+	OH^-	\rightarrow	$2H_2O$
Awal	2,5 mmol		-		-
Penambahan			2,6 mmol		
Reaksi	-2,5 mmol		-2,5 mmol		
Setelah reaksi	≈ 0		0,1 mmol		

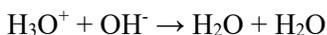
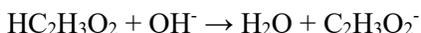
Kelebihan 0,1 mmol NaOH berada dalam 51 mL larutan. Konsentrasi OH⁻ dalam larutan ini adalah

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \text{ mmol OH}^-}{51 \text{ mL}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2 \times 10^{-3}) = 2,7 \text{ sehingga } \text{pH} = 14 - 2,7 = 11,30$$

b. Titrasi Asam Lemah dengan Basa Kuat

Contoh kedua adalah kurva titrasi untuk titrasi **asam lemah dengan basa kuat**. Perhitungan pada pembuatan kurva titrasi ini akan melibatkan pengetahuan tentang pH basa kuat dan asam lemah, buffer serta hidrolisis. Misal pada titrasi antara 25 mL asam asetat (HC₂H₃O₂) 0,1 M dengan NaOH 0,1 M Reaksinya adalah sebagai berikut:



Konstanta kesetimbangan reaksi tersebut adalah $K = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{K_w/K_a} =$

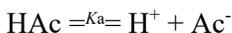
$1,75 \times 10^9$. Harga K yang besar menandakan bahwa reaksi tersebut berkesudahan. Reaksi antara asam/basa kuat dengan basa/asam lemah akan berlangsung secara sempurna (berkesudahan) seperti halnya reaksi antara asam/basa kuat dengan basa/asam kuat.

Volume basa (V_b) yang diperlukan untuk mencapai titik ekuivalen adalah:

$$V_b \times 0,1 = 25 \times 0,1 \implies V_b = 25 \text{ mL}$$

Perhitungan pH untuk titrasi ini dapat dibagi menjadi empat cara:

1. Sebelum basa ditambahkan. Larutan hanya mengandung asam lemah HC₂H₃O₂ (HAc) dalam air. Penentuan pH nya ditentukan berdasarkan kesetimbangan asam lemah:



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

Diasumsikan x sangat kecil dibandingkan 0,1 sehingga $0,1 - x \approx 0,1$.

$$\frac{x^2}{0,1} = K_a$$

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1,3 \times 10^{-3}) = 2,89$$

2. Setelah penambahan NaOH sampai sebelum titik ekuivalen.

Banyaknya milimol (mmol) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ yang akan dinetralkan adalah

$$25 \text{ mL} \times \frac{0,1 \text{ mmol}}{1 \text{ mL}} = 2,5 \text{ mmol}$$

Misalnya untuk penambahan 10 mL NaOH, maka mmol OH^- adalah

$$10 \text{ mL} \times \frac{0,1 \text{ mmol}}{1 \text{ mL}} = 1 \text{ mmol}$$

Total volume larutan = 25 mL volume asam awal + 10 mL basa yang ditambahkan = 35 mL.

	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	+	OH^-	\rightarrow	H_2O	+	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
Awal	2,5 mmol		-		-		-
Penambahan			1 mmol				
Reaksi	-1 mmol		-1 mmol				+1 mmol
Setelah reaksi	1,5 mmol		≈ 0				1 mmol
Konsentrasi	1,5 mmol/35 mL		≈ 0				1 mmol/35 mL
	= 0,0429 M						= 0,0286 M

Larutan mengandung campuran antara $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ sisa dan $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ yang terbentuk. Campuran ini merupakan larutan buffer. Persamaan Henderson-Hasselbalch digunakan untuk menghitung pH-nya.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 4,74 + \log \frac{0,0286}{0,0429} = 4,74 - 0,18 = 4,56$$

Perhitungan tersebut dapat disederhanakan dengan mengganti konsentrasi dengan mmol:

$$pH = 4,74 + \log \frac{1 \text{ mmol/V}}{1,5 \text{ mmol/V}} = 4,74 - 0,18 = 4,56$$

Pada bagian ini terdapat suatu titik ketika volume titran yang ditambahkan adalah setengah dari volume titran yang dibutuhkan untuk mencapai titik ekuivalen, untuk contoh reaksi di sini 12,5 mL. Pada titik ini $pH = pK_a$ untuk asam $HC_2H_3O_2$ (dengan mengabaikan koefisien aktivitas).

	$HC_2H_3O_2$	+	OH^-	\rightarrow	H_2O	+	$C_2H_3O_2^-$
Awal	2,5 mmol		-		-		-
Penambahan			1 mmol				
Reaksi	-1,25 mmol		-1,25 mmol				+1,25 mmol
Setelah reaksi	1,25 mmol		≈ 0				1,25 mmol

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,74 + \log \frac{1,25}{1,25} = 4,74 + \log 1 = 4,74$$

3. Pada titik ekuivalen. “Semua” $HC_2H_3O_2$ telah dikonversi menjadi $C_2H_3O_2^-$. Banyaknya NaOH yang ditambahkan telah cukup untuk berreaksi dengan $HC_2H_3O_2$. $HC_2H_3O_2$ telah dikonversikan menjadi basa lemah $C_2H_3O_2^-$, sehingga larutan “hanya” mengandung basa lemah $C_2H_3O_2^-$.

$$[C_2H_3O_2^-] = \frac{\text{mol } HC_2H_3O_2}{\text{total volume}} = \frac{0,1 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{50 \text{ mL} + 50 \text{ mL}} = 0,05 \text{ M}$$

Untuk menghitung pH-nya, dapat dituliskan reaksi basa lemah dengan air:

	$C_2H_3O_2^-$	+	H_2O	\rightarrow	$HC_2H_3O_2$	+	OH^-
Awal	5 mmol		-		-		-
Penambahan					x		x
Reaksi	-x mmol		-				
Setelah reaksi	5-x mmol		-		x mmol		x mmol

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{x \cdot x}{0,05 - x} \approx \frac{x^2}{0,05} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 2,8 \times 10^{-11}, \text{ atau } x = [OH^-] = 5,3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$pOH = 5,28$$

$$pH = 8,72$$

pH pada titik ekuivalen untuk titrasi ini adalah 8,72, bukan 7. pH titik ekuivalen untuk titrasi asam lemah selalu di atas 7 karena asam dikonversikan menjadi basa konjugasinya.

- Setelah titik ekuivalen. NaOH berlebih telah ditambahkan ke dalam larutan $HC_2H_3O_2$, sehingga pH ditentukan oleh basa kuat. Keberadaan $C_2H_3O_2^-$ yang sangat kecil dapat diabaikan.

Sekarang NaOH ditambahkan ke dalam larutan $C_2H_3O_2^-$. basa NaOH jauh lebih kuat dari pada basa $C_2H_3O_2^-$, sehingga dapat dikatakan bahwa pH larutan ditentukan oleh konsentrasi kelebihan OH^- dalam larutan. Misalkan setelah penambahan basa 10,1 mL, konsentrasi dari kelebihan OH^- adalah

$[OH^-]$ = konsentrasi awal x factor pengenceran

$$[OH^-] = \text{konsentrasi awal} \times \frac{(\text{vol } OH^- \text{ berlebih})}{(\text{vol total larutan})}$$

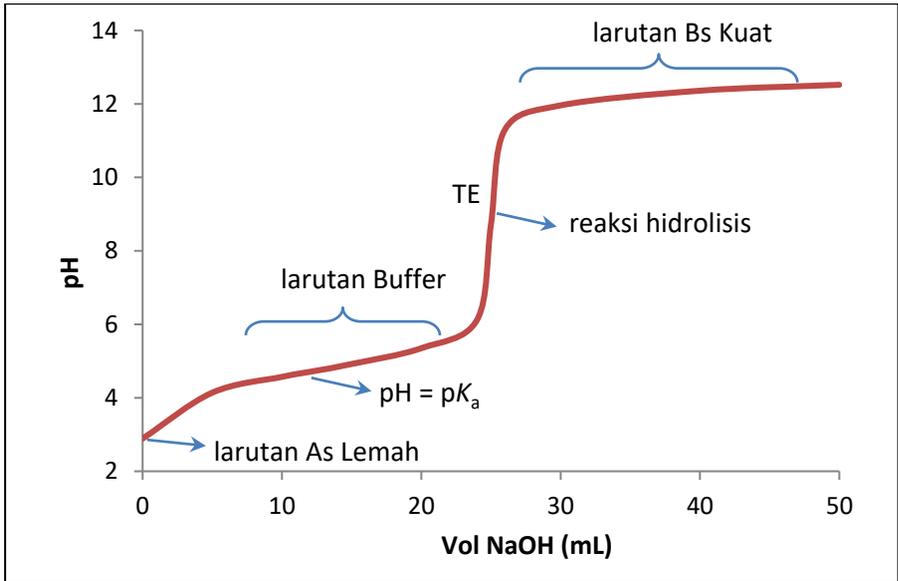
$$[OH^-] = 0,1 \text{ M} \times \frac{0,1}{(50 + 10,10)} = 1,66 \times 10^{-1} \text{ M}$$

$$pOH = -\log(1,66 \times 10^{-1}) = 3,78$$

$$pH = 14,00 - 3,78 = 10,22$$

atau

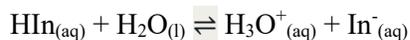
$$pH = -\log(K_w/[OH^-]) = 10,22$$



Gambar 7.2. Kurva titrasi 25 mL asam asetat ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 0,1 M dengan NaOH 0,1 M

3. INDIKATOR TITRASI ASAM-BASA

Indikator asam-basa adalah suatu zat yang dapat menghasilkan warna dan dapat mengalami perubahan warna pada pH yang berbeda. Indikator ini dapat berada dalam dua bentuk yaitu suatu asam lemah (HIn) dan suatu basa konjugasi (In^-) yang keduanya mempunyai warna berbeda. Ketika sejumlah kecil indikator ditambahkan ke dalam suatu larutan, pH larutan tidak akan berubah. Namun, kesetimbangan ionisasi dari indikator tersebut akan dipengaruhi oleh besarnya $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dalam larutan. Indikator akan menunjukkan besarnya $[\text{H}_3\text{O}^+]$ tersebut melalui warna asam (HIn), basa (In^-), atau campuran dari keduanya. Kesetimbangan ionisasinya adalah sebagai berikut.



Pada persamaan reaksi di atas, menurut prinsip Le Chatelier, apabila $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dinaikkan maka kesetimbangan akan bergeser ke kiri (warna asam) dan sebaliknya apabila $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dikurangi maka kesetimbangan akan bergeser ke kanan (warna basa).

Dalam titrasi asam-basa, indikator digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi melalui perubahan warna larutan, meskipun ini bukan satu-satunya cara. Indikator asam basa merupakan asam atau basa organik yang spesi-spesi terprotonasinya memiliki warna yang berbeda sehingga pada kondisi pH yang berbeda dapat memiliki warna yang berbeda. Fenolftalin adalah salah satu contohnya. Indikator fenolftalin akan menunjukkan perubahan dari tak berwarna menjadi merah muda. Pada pH di bawah 8, fenolftalin tak berwarna, dan pada pH di atas 9,6 akan berwarna merah muda. pH antara 8,0 – 9,6 merupakan pH transisi atau disebut juga trayek pH untuk fenolftalin. Pada pH transisi akan teramati perubahan intensitas warna yang terjadi dari tak berwarna menjadi merah muda. Tabel 7.2 menunjukkan beberapa indikator asam-basa yang penting.

Suatu indikator dapat digunakan untuk menunjukkan titik akhir titrasi apabila trayek indikatornya mencakup pH pada titik ekuivalen titrasi yang dimaksud atau berada pada bagian yang sangat curam dari kurva titrasi (lihat kurva titrasi). Dengan demikian perubahan warna akan terjadi pada titik ekuivalen.

Tabel 7.2. Beberapa indikator titrasi asam-basa

Indikator	Trayek transisi (pH)	Warna*		Pembuatan
		Asam	basa	
Metil violet	0,0 – 1,6	Kuning	ungu	0,05 wt% dalam H ₂ O
Merah kresol	0,2 – 1,8	Merah	Kuning	0,1 g dalam 26,2 mL 0,01 M NaOH, kemudian ditambah ~225 mL H ₂ O
Biru timol	1,2 – 2,8	Merah	Kuning	0,1 g dalam 21,5 mL 0,01 M NaOH, kemudian ditambah ~225 mL H ₂ O
Ungu kresol	1,2 – 2,8	Merah	Kuning	0,1 g dalam 26,2 mL 0,01 M NaOH, kemudian ditambah ~225 mL H ₂ O
Metil jingga	3,1 – 4,4	Merah	Kuning	0,01 wt% dalam H ₂ O

Indikator	Trayek transisi (pH)	Warna*		Pembuatan
		Asam	basa	
Hijau bromkresol	3,8 – 5,4	Kuning	Biru	0,1 g dalam 14,3 mL 0,01 M NaOH, kemudian ditambah H ₂ O ~225 mL
Metil merah	4,8 – 6,0	Merah	Kuning	0,02 g dalam 60 mL etanol, lalu ditambah H ₂ O 40 mL
Ungu bromkresol	5,2 – 6,8	Kuning	Ungu	0,1 g dalam 18,5 mL 0,01 M NaOH, lalu ditambah ~225 mL H ₂ O
Lakmus	5,0 – 8,0	Merah	Biru	0,1 wt% dalam H ₂ O
Biru bromtimol	6,0 – 7,6	Kuning	Biru	0,1 g dalam 16 mL 0,01 M NaOH, lalu ditambah ~225 mL H ₂ O
Merah kresol	7,2 – 8,8	Kuning	Merah	Lihat di atas
Ungu kresol	7,6 – 9,2	Kuning	Ungu	Lihat di atas
Biru timol	8,0 – 9,6	Kuning	Biru	Lihat di atas
Fenolftalin	8,0 – 9,6	Tak berwarna	Merah	0,05 g dalam 50 mL etanol, lalu ditambah 50 mL H ₂ O
Timolftalin	8,3 – 10,5	Tak berwarna	Biru	0,04 g dalam 50 mL etanol, lalu ditambah 50 mL H ₂ O
Kuning alizarin	10,1 – 12,0	Kuning	Jingga-merah	0,01 wt % dalam H ₂ O

*warna asam dan warna basa tidak selalu menunjukkan pH kurang atau lebih dari 7. Warna asam berarti pH lebih rendah dari trayek indikator dan basa berarti pH lebih besar dari trayek indikator.

Pemilihan indikator yang sesuai untuk suatu titrasi didasarkan pada pH titik ekuivalen titrasi dan trayek pH atau perubahan warna dari indikator. Semakin dekat perubahan warna dengan titik ekuivalen, akan semakin akurat indikator tersebut mendeteksi titik akhir titrasi.

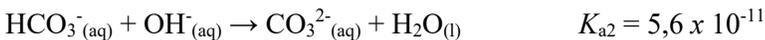
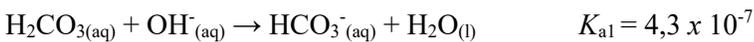
Indikator dapat bereaksi dengan analit ataupun titran. Oleh karena itu, penggunaannya cukup beberapa tetes saja, dengan asumsi bahwa mol indikator dapat diabaikan atau sangat kecil dibandingkan dengan mol analit, dan ini sudah cukup untuk melihat perubahan warna yang terjadi.

4. TITRASI PADA SISTEM POLIPROTIK

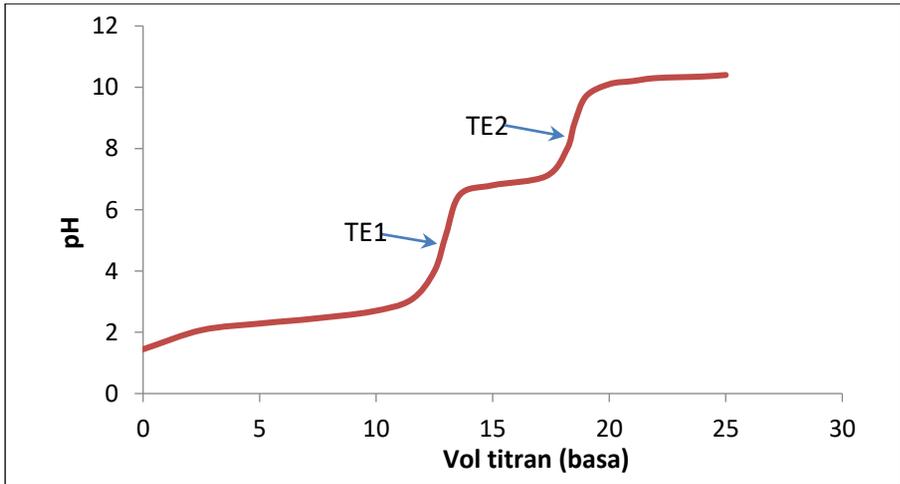
Contoh-contoh titrasi yang telah dibahas adalah titrasi untuk sistem asam atau basa monoprotik, yaitu asam atau basa yang hanya memiliki satu tingkat ionisasi. Suatu asam atau basa juga dapat mengalami beberapa tingkat ionisasi, asam atau basa ini disebut dengan asam basa poliprotik. Suatu asam lemah poliprotik (H_nA) memiliki n tetapan ionisasi (K_a) yang besarnya $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots > K_{an}$.

Apabila angka banding dua harga tetapan ionisasi yang berurutan lebih besar atau sama dengan 10^4 (misal, $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4$), maka titrasi sistem poliprotik ini dapat dianggap sebagai campuran dari beberapa asam atau basa lemah monoprotik. Dengan demikian, kurva titrasinya akan memiliki lebih dari satu titik ekuivalen

Salah satu contoh asam poliprotik adalah asam karbonat (H_2CO_3). Asam ini memiliki dua tingkat ionisasi (diprotik) dengan reaksi sebagai berikut:



Apabila dititrasi dengan larutan standar NaOH, maka akan diperoleh dua titik ekuivalen. Titik ekuivalen pertama dapat diketahui dengan indikator metal jingga dan titik ekuivalen kedua dengan indikator fenolftalin atau timol biru. Pada titik ekuivalen pertama, $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ dan pada titik ekuivalen kedua $pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_{a2} + \log[G])$.

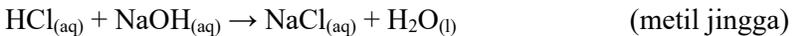


Gambar 7.3. Ilustrasi kurva titrasi asam poliprotik dengan dua titik ekuivalen (asam diprotik)

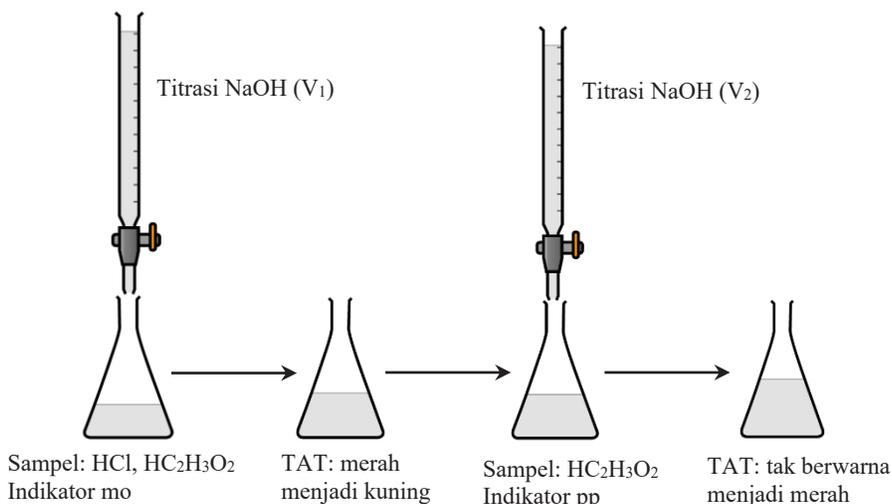
5. TITRASI CAMPURAN

a. Penetapan Campuran Asam Kuat dan Asam Lemah

Apabila suatu campuran berisi HCl dan asam asetat, maka kurva titrasi akan menunjukkan dua buah titik ekuivalen. HCl yang merupakan asam kuat akan berreaksi terlebih dahulu hingga habis kemudian diikuti asam asetat (asam lemah, K_a kecil).



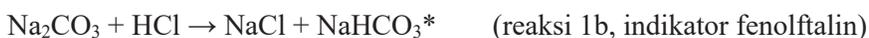
Titik ekuivalen pertama, yaitu untuk HCl dapat dideteksi dengan metil jingga, sedangkan titik ekuivalen kedua dideteksi dengan fenolftalin. Banyaknya HCl dan $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dapat ditentukan dari masing-masing titik ekuivalennya. Jumlah asam asetat dapat ditentukan dari selisih hasil titrasi dengan fenolftalin dan dengan metil jingga. Apabila hanya indikator fenolftalin yang digunakan, maka yang dapat ditentukan adalah jumlah kedua asam (total asam).



Gambar 7.4. Diagram titrasi campuran HCl dan HC₂H₃O₂

b. Penetapan Campuran Hidroksida dan Karbonat

Campuran ini dapat ditentukan melalui titrasi menggunakan HCl dengan dua indikator. Pertama dengan indikator fenolftalin, saat perubahan warna dari merah menjadi tak berwarna NaOH telah berreaksi sampai (hampir) habis (reaksi 1a), sedangkan Na₂CO₃ bereaksi menjadi NaHCO₃* (reaksi 1b). Titrasi dilanjutkan dengan indikator metil jingga. Pada perubahan warna kuning menjadi merah NaHCO₃* telah habis berreaksi dengan HCl menjadi NaCl dan H₂CO₃ (reaksi 2). Jumlah HCl yang diperlukan pada titrasi kedua ini sama dengan jumlah HCl yang diperlukan Na₂CO₃ untuk berubah menjadi NaHCO₃ pada titrasi sebelumnya, sehingga jumlah NaOH dapat dihitung dari selisih kedua tahap reaksi.



Apabila volume HCl yang dibutuhkan pada titrasi pertama adalah V₁ dan volume HCl pada titrasi kedua V₂, maka volume HCl yang berreaksi

Volume HCl yang dibutuhkan untuk bereaksi dengan semua Na_2CO_3 (reaksi 1) adalah $2 \times 6,15 \text{ mL}$, sehingga mol HCl yang bereaksi dengan Na_2CO_3 ,

$$(\text{mol HCl})_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \times 6,15 \times 0,098\text{M} = 1,205 \text{ mmol}$$

Dari reaksi 1, $\text{mol Na}_2\text{CO}_3 = \frac{1}{2} \times \text{mol HCl} = \frac{1}{2} \times 1,205 = 0,603 \text{ mmol}$

Maka, $\text{massa Na}_2\text{CO}_3 = 0,603 \text{ mmol} \times 138 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 83,214 \text{ mg}$ (dalam 25 mL larutan yang dititrasi)

Massa Na_2CO_3 dalam sampel seluruhnya = $\frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 83,214 \text{ mg} = 332,856 \text{ mg}$

Volume HCl yang dibutuhkan untuk bereaksi dengan semua NaHCO_3 (reaksi 2) adalah $(9,45 - 6,15 \text{ mL})$, sehingga mol HCl yang bereaksi dengan NaHCO_3 ,

$$(\text{mol HCl})_{\text{NaHCO}_3} = (9,45 - 6,15) \text{ mL} \times 0,098\text{M} = 0,323 \text{ mmol}$$

Dari reaksi 2, $\text{mol NaHCO}_3 = \text{mol HCl} = 0,323 \text{ mmol}$

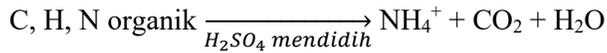
Maka, $\text{massa NaHCO}_3 = 0,323 \text{ mmol} \times 100 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} = 32,3 \text{ mg}$ (dalam 25 mL larutan yang dititrasi)

Massa NaHCO_3 dalam sampel seluruhnya = $\frac{100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \times 32,3 \text{ mg} = 129,2 \text{ mg}$

Massa zat inert = $500 \text{ mg} - 332,856 \text{ mg} - 129,2 \text{ mg} = 37,944 \text{ mg}$

6. ANALISIS KJELDAHL

Analisis Kjeldahl merupakan salah satu contoh penerapan titrasi asam-basa. Metode analisis yang dikembangkan pada 1883 oleh kimiawan Denmark Johan Kjeldahl ini, sampai sekarang masih digunakan secara luas untuk penentuan nitrogen dalam berbagai bahan seperti protein, susu, dan sereal. Bahan yang berupa padatan didestruksi (*digest*) dalam asam sulfat pekat panas, proses ini akan mengoksidasi unsur-unsur yang ada dalam bahan termasuk nitrogen. Nitrogen teroksidasi menjadi ion ammonium, NH_4^+ :



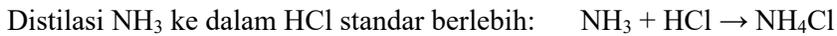
Proses dekomposisi ini dapat dikatalisis dengan senyawa-senyawa dari raksa, tembaga, dan selenium. Untuk mempercepat laju reaksi, titik didih asam sulfat pekat (338 °C) dinaikkan dengan penambahan K₂SO₄. Proses destruksi dilakukan dalam labu berleher panjang atau labu Kjeldahl (Gambar 7.7) yang berfungsi untuk mencegah meluapnya cairan yang dapat menyebabkan hilang/berkurangnya sampel. Alat uji Kjeldahl yang lebih modern juga ada, yaitu menggunakan H₂SO₄ dan H₂O₂ dalam suatu wadah bertekanan.



Gambar 7.7. Set alat analisis Kjeldahl
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kjeldahl.jpg>

Setelah proses destruksi selesai, larutan yang mengandung NH_4^+ dinaikkan pH-nya sehingga bersifat basa dan membebaskan NH_3 . NH_3 yang dibebaskan didistilasi (dengan uap berlebih) dan hasilnya ditampung dalam wadah yang berisi sejumlah HCl yang banyaknya telah diketahui. HCl sisa yang tidak bereaksi selanjutnya dititrasi dengan larutan standar NaOH untuk menentukan banyaknya HCl yang bereaksi dengan NH_3 . Selanjutnya, banyaknya N dalam bahan dapat ditentukan.

Untuk memperoleh persen protein, nilai persen N yang didapatkan dikalikan dengan suatu faktor empiris. Umumnya protein memiliki kadar N hampir sama yaitu sekitar 16%. Reaksi pada analisis nitrogen secara Kjeldahl:



Titration asam-basa dapat juga digunakan untuk analisis kuantitatif beberapa unsur dan bahan-bahan anorganik seperti garam ammonium, garam nitrat, dan garam nitrit (Tabel 7.3). Untuk penentuan garam ammonium, bahan direaksikan dengan basa kuat berlebih kemudian didistilasi seperti pada analisis Kjeldahl. Distilat ditampung dan dititrasi seperti pada analisis Kjeldahl.

Penentuan nitrat dan nitrit dapat dilakukan dengan mereduksinya menjadi ammonium terlebih dahulu, kemudian ditambah basa kuat berlebih dan didistilasi, dan seterusnya seperti pada analisis Kjeldahl.

Tabel 7.3. Beberapa unsur yang dapat dianalisis dengan titrasi asam-basa

Unsur	Dilepaskan sebagai	Reaksi yang menghasilkan asam atau basa untuk dititrasi*	Titrasi
N	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g}) + \mathbf{H_3O^+}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	H_3O^+ sisa dengan basa kuat
C	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g}) + \mathbf{Ba(OH)}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Ba(OH)_2 sisa dengan asam kuat
S	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \mathbf{H_2SO_4}(\text{aq})$	H_2SO_4 dengan basa kuat
Cl	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \mathbf{H_3O^+}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	H_3O^+ dengan basa kuat

*spesi yang dicetak tebal adalah spesi yang dititrasi

Contoh soal:

Kandungan protein dalam suatu sampel bahan makanan ditentukan dengan metode Kjeldahl. Sampel sebanyak 1,0 g didestruksi dan didistilasi. Distilat yang diperoleh ditampung dalam wadah yang berisi larutan HCl 0,1 M sebanyak 50 mL. HCl sisa, yang tidak berreaksi dengan distilat, dititrasi dengan larutan NaOH 0,12 M. Titik akhir titrasi dicapai dengan indikator biru bromtimol setelah penambahan titran 23,5 mL. Berapakah kadar protein (%b/b) dalam sampel tersebut, apabila diketahui setiap gram nitrogen setara dengan 6,25 g protein.

Jawab:

Reaksi distilat dengan HCl: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ (reaksi 1)

Titrasi HCl sisa: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (reaksi 2)

mol HCl total = mol HCl yang bereraksi dengan NH_3 + mol HCl yang berreraksi dengan NaOH

dari reaksi 1, mol NH_3 = mol HCl, sehingga

mol HCl total = mol NH₃ + mol HCl yang bereaksi dengan NaOH
 (50 mL x 0,1 M) = mol NH₃ + (23,5 mL x 0,12 M)
 5,0 mmol = mol NH₃ + 2,82 mmol
 mol NH₃ = 2,18 mmol, atau mol N = 2,18 mmol
 sehingga, massa N = 2,18 mmol x 14 mg/mmol = 30,52 mg = 0,0305 g,
 dan
 massa protein = 6,25 x 0,0305 g = 0,191 g
 $\%b/b \text{ protein} = \frac{0,191 \text{ g}}{1,0 \text{ g}} \times 100\% = 19,1\%$
 Jadi, kadar protein dalam sampel makanan yang analisis adalah 19,1%.

Catatan 6:

Johan Gustaf Christoffer Thorsager Kjeldahl (1849-1900) merupakan peneliti dari laboratorium riset Carlsberg di Kopenhagen, Denmark. Laboratorium yang sama dengan S.P.L. Sørensen yang menemukan konsep pH. Keduanya juga pernah menjabat sebagai direktur laboratorium riset tersebut.

Untuk mendapatkan metode analisis protein yang akurat dan sederhana, Kjeldahl mengembangkan metode-metode yang sudah ada. Hasil pengembangannya tersebut pertama kali muncul di laporan dewan direktur laboratorium Carlsberg (1882-1883). Kemudian, metode tersebut dipublikasikan untuk umum melalui Danish Chemical Society pada 7 Maret 1883. Ringkasannya muncul di Chemical News pada 31 Agustus 1883 dan prosedur detailnya dipublikasikan di The Analyst pada tahun 1885. Karena sederhana, metode Kjeldahl ini diterima dan diadopsi secara universal dengan cepat dan masih digunakan sampai sekarang dengan beberapa pengembangan oleh para kimiawan setelahnya.

(<https://www.carlsbergfondet.dk/en/>)

7. RANGKUMAN

Titration asam-basa adalah titration yang pada prosesnya terjadi reaksi antara asam dengan basa atau reaksi penetralan. Proses dalam titration asam-basa ini dapat digambarkan dalam suatu kurva titration antara pH dengan volume titran. Kurva titration ini selanjutnya dapat digunakan untuk menentukan titik ekuivalen dan indikator yang tepat untuk mendeteksi titik akhir titration.

Indikator asam-basa ini berupa suatu asam lemah yang dalam larutannya dapat mengalami perubahan warna pada kondisi pH yang berbeda. Selain untuk penentuan kadar asam atau basa dalam suatu sampel, titration asam basa ini juga dapat diterapkan pada analisis lain, salah satunya adalah analisis kadar protein dalam sampel dengan metode Kjeldahl.

SOAL FORMATIF

1. Lengkapilah tabel data titration 50 mL larutan NaOH 0,01 M dengan larutan standar HCl 0,1 M berikut dengan menghitung pH untuk setiap penambahan titran, kemudian buatlah kurva titration dari data yang diperoleh.

V titran (mL)	pH	V titran (mL)	pH
0,00		5,00	
1,00		5,01	
2,00		5,10	
3,00		5,50	
4,00		6,00	
4,50		8,00	
4,90		10,00	
4,99		11,00	

2. Mengapa pH titik ekuivalen untuk titration basa lemah dengan asam kuat berada di bawah 7?

3. Suatu basa diprotik B 0,1 M sebanyak 100 mL ($pK_{b1} = 4,0$; $pK_{b2} = 8,0$) dititrasi dengan larutan HCl 1,0 M. Hitunglah pH larutan setelah penambahan asam dengan volume berikut: 0, 1, 5, 9, 10, 11, 15, 19, 20, dan 22 mL. Dari data yang diperoleh, buatlah kurva titrasi pH versus V_{HCl} .
4. Merah kresol memiliki dua trayek pH, seperti dapat dilihat pada Tabel 7.2. Warna apakah yang diharapkan akan muncul pada pH berikut (a) 0, (b) 1, (c) 6, (d) 9.
5. Suatu sampel padatan 1,35 g diketahui hanya mengandung natrium karbonat dan natrium bikarbonat. Titrasi terhadap sampel tersebut membutuhkan 27,13 mL larutan HCl 0,97 M untuk mencapai titik akhir titrasinya. Hitunglah massa masing-masing komponen dalam campuran tersebut.

DAFTAR PUSTAKA

- Burns, D. T. 1984. Kjeldahl, the Man, the Method and the Carlsberg Laboratory. *Anal. Proc.*, Vol. 21. Hal. 210-214.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
- Mudjiran. 1997. *Diktat Kuliah Kimia Analitik Dasar*. Yogyakarta: Jurusan Kimia UGM.

BAB VIII

TITRASI REDOKS

Bab ini membahas metode titrasi yang melibatkan reaksi redoks. Pembahasan diawali dengan tinjauan singkat tentang reaksi redoks, kemudian dilanjutkan dengan pembuatan kurva titrasi redoks dan jenis-jenis indikator titrasi redoks. Beberapa jenis titrasi redoks yang dibahas di bab ini antara lain titrasi iodometri, iodimetri, permangometri, dikromatometri, serimetri, dan bromatometri.

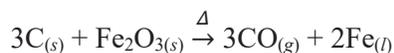
Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah mempelajari Bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan dan menerapkan prinsip-prinsip titrasi redoks
2. Menjelaskan dan menerapkan jenis-jenis titrasi redoks
3. Menghitung, menganalisis, dan menyimpulkan data-data hasil titrasi redoks

1. PENGANTAR TITRASI REDOKS

Besi adalah salah satu logam yang banyak digunakan dalam keperluan sehari-hari. Logam besi ini dapat diperoleh dari pengolahan mineral yang mengandung besi, misalnya hematit (Fe_2O_3). Reaksi yang terjadi pada pengolahan hematit adalah sebagai berikut.

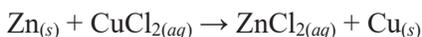


Pada reaksi di atas, karbon menarik atom oksigen dari Fe_2O_3 untuk menghasilkan besi dan $\text{CO}_{(g)}$. Reaksi yang terjadi ketika suatu substansi mendapatkan elektron disebut dengan oksidasi dan substansi yang kehilangan elektron disebut mengalami reduksi. Pada reaksi di atas, C dioksidasi dan Fe_2O_3 direduksi. Oksidasi dan reduksi ini selalu terjadi

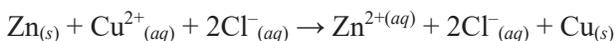
bersama dan reaksinya disebut dengan reaksi oksidasi-reduksi atau lebih dikenal dengan reaksi redoks.

Substansi yang terlibat dalam reaksi redoks akan mengalami perubahan bilangan oksidasi. Kembali ke reaksi redoks antara Fe_2O_3 dengan C, unsur besi mengalami perubahan bilangan oksidasi dari +3 menjadi 0, sementara itu C mengalami perubahan bilangan oksidasi dari 0 menjadi +2. Kenaikan bilangan oksidasi suatu unsur merupakan proses oksidasi sedangkan penurunan bilangan oksidasi adalah proses reduksi.

Berikut adalah contoh lain reaksi redoks.



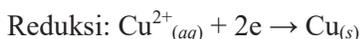
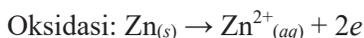
Persamaan reaksi ioniknya dapat dituliskan sebagai berikut.



Ion klorida dapat dihilangkan, sehingga net reaksi ioniknya sebagai berikut.



Perubahan bilangan oksidasi dapat diamati pada reaksi di atas sebagai bukti terjadinya reaksi redoks. Bilangan oksidasi Zn berubah dari 0 menjadi +2, sedangkan Cu berubah dari +2 menjadi 0. Namun ada cara lain untuk menunjukkan terjadinya reaksi redoks. Apabila reaksi tersebut dipisahkan menjadi setengah reaksinya, yaitu reaksi oksidasi dan reduksi, dapat dituliskan sebagai berikut.



Pada reaksi oksidasi, Zn melepaskan dua elektron, sedangkan pada reaksi reduksi Cu mendapatkan elektron. Jadi, suatu reaksi redoks dapat dicirikan dengan adanya (1) penerimaan/pelepasan oksigen, (2) penerimaan/pelepasan elektron, dan/atau (3) perubahan bilangan oksidasi.

Titration redoks adalah titration yang melibatkan reaksi redoks antara titrant dan analit. Substansi yang menyebabkan terjadinya oksidasi substansi lain disebut sebagai oksidator atau agen pengoksidasi, sedangkan substansi yang menyebabkan terjadinya reduksi disebut dengan reduktor atau agen pereduksi. Beberapa contoh oksidator dan reduktor yang penting dan sering terlibat dalam titration redoks dapat dilihat pada Tabel 8.1.

Tabel 8.1. Contoh oksidator dan reduktor pada titrasi redoks

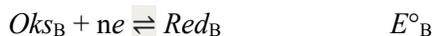
Senyawa	Fungsi	Reaksi ion
Kalium permanganat, KMnO_4	Oksidator	Asam: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ Netral: $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$ Basa: $\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
Kalium bikromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Oksidator	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Halogen: Cl_2 , Br_2 , I_2	Oksidator (lemah)	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$ $\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$ $\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$
Kalium bromat, KBrO_3	Oksidator	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
Hydrogen peroksida, H_2O_2	Oksidator Reduktor	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

Kemampuan suatu zat untuk mengoksidasi atau mereduksi substansi lain dapat dilihat dari besarnya potensial redoks atau potensial reduksi (E). Nilai E menyatakan kecenderungan suatu spesi kimia untuk menarik elektron atau direduksi. Semakin besar nilai E , semakin besar kecenderungannya untuk menarik elektron atau semakin besar kecenderungan untuk direduksi. Pada kondisi standar, yaitu 25°C dan 1 bar dengan aktivitas ion 1, potensial ini disebut dengan potensial reduksi standar (E°). Beberapa contoh potensial reduksi standar dapat dilihat pada Tabel 8.2. Potensial reduksi standar ini didefinisikan relatif terhadap elektroda hidrogen standar sebagai pembanding yang memiliki potensial 0,00 V.

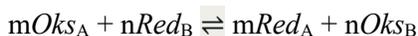
Tabel 8.2. Potensial reduksi standar

Reaksi	E° (Volt)
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,49
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,40
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37

Nilai E° yang semakin besar berarti semakin mudah direduksi atau semakin kuat sifat oksidatornya, dan sebaliknya, semakin negatif menyatakan semakin kuat sifat reduktornya. Apabila diketahui dua setengah reaksi dari spesi A dan B,



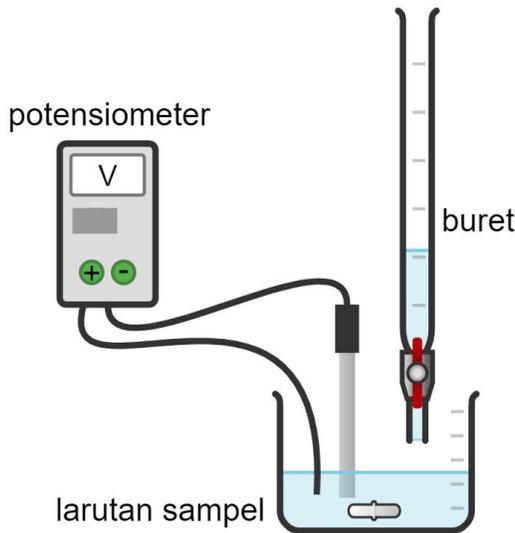
dengan $E^\circ_A > E^\circ_B$, maka Oks_A dapat mengoksidasi Red_B menjadi Oks_B dan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Titrasi redoks dapat diterapkan dalam analisis organik maupun anorganik, misalnya penentuan kadar klorin total dalam perairan melalui titrasi iodometri dan penentuan kadar air dalam pelarut organik yang dikenal dengan titrasi Karl Fischer. Penentuan oksigen terlarut (DO, *dissolved oxygen*) dan COD (*chemical oxygen demand*) dalam perairan juga dapat

dilakukan dengan titrasi redoks. COD menunjukkan banyaknya oksigen yang diperlukan untuk mengoksidasi semua zat organik dalam sampel menjadi CO_2 dan H_2O . Secara ringkas, COD dapat ditentukan dengan mereaksikan sampel dengan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ berlebih, kemudian $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sisa dititrasi dengan besi(II) ammonium sulfat dengan indikator ferroin.

Titik akhir titrasi redoks dapat diamati dengan mengukur potensial larutan selama titrasi atau dengan menggunakan indikator. Penentuan titik akhir titrasi dengan mengukur potensial larutan memerlukan beberapa peralatan seperti voltameter dan elektroda khusus (biasanya disebut dengan titrasi potensiometri, Gambar 8.1). Hasil pengukuran potensial larutan ini kemudian dapat digunakan untuk membuat kurva titrasi redoks (Potensial larutan vs Volume penambahan titran).



Gambar 8.1. Set alat pengukuran potensial pada titrasi redoks

2. KURVA TITRASI REDOKS

Pada titrasi redoks, perubahan potensial yang menyertai reaksi dapat digunakan sebagai parameter reaksi. Oleh karena itu, kurva titrasi redoks dapat dinyatakan melalui hubungan antara volume titran yang ditambahkan dengan potensial sel yang terukur selama proses titrasi. Besarnya potensial sel (E) ini dapat ditentukan dengan persamaan Nernst.

Misal, untuk reaksi sel: $a\text{Oks} + ne \rightarrow b\text{Red}$

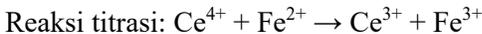
Persamaan Nernst-nya dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$E = E^0 - 2,3026 \frac{RT}{nF} \log \frac{[Red]^b}{[Oks]^a}$$

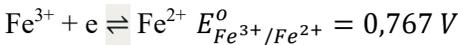
E^0 : potensial reduksi standar (V), R: tetapan gas, $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ dan F: tetapan Faraday, $96.485 \text{ C.mol}^{-1}$, sehingga pada 298 K (25°C):

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Oks]^a}$$

Berikut adalah contoh pembuatan kurva titrasi redoks, yaitu pada titrasi larutan besi(II) $0,05 \text{ M}$ sebanyak 50 mL oleh larutan standar serium(IV) $0,1 \text{ M}$ pada kondisi asam ($\text{HClO}_4 \text{ } 1 \text{ M}$).



Dua setengah reaksinya adalah



Potensial listrik selama reaksi diamati dengan sepasang elektroda (potensiometer) (Gambar 7.1). Sebagaimana kurva titrasi asam-basa, kurva titrasi redoks dapat pula dibagi menjadi tiga bagian, yaitu sebelum titik ekuivalen, pada saat titik ekuivalen, dan setelah melewati titik ekuivalen.

1. Sebelum titik ekuivalen

a. Potensial larutan mula-mula, sebelum titrasi

Sebelum titrasi, $[\text{Fe}^{3+}]$ dapat dianggap nol, meskipun sebenarnya Fe^{3+} akan selalu ada sebagai hasil oksidasi Fe^{2+} oleh udara. Namun, jumlah Fe^{2+} yang teroksidasi relatif sangat kecil dan sulit untuk dihitung sehingga dapat diabaikan. Jadi, titik awal ini tidak dapat digambarkan pada kurva titrasi.

b. Sebelum mencapai titik ekuivalen

Misal setelah penambahan 5 mL titran.

	Ce^{4+}	+	Fe^{2+}	\rightarrow	Ce^{3+}	+	Fe^{3+}
Awal	0,5 mmol		2,5 mmol		-		-
Reaksi	0,5 mmol		0,5 mmol		0,5 mmol		0,5 mmol
Setimbang	0		2,0 mmol		0,5 mmol		0,5 mmol

Perhitungan potensial larutan sebelum mencapai titik ekuivalen dapat dilakukan dengan menggunakan setengah reaksi yang pertama (Fe^{3+}/Fe^{2+}).

Berdasarkan Gambar 16.1, maka potensial reaksi:

$$E = E_+ - E_{kalomel}$$

$$E = \left\{ E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right\} - 0,241$$

$$E = \left\{ 0,767 - 0,0591 \log \frac{0,5/55}{2,0/55} \right\} - 0,241$$

$$E = 0,526 - 0,0591 \log \left(\frac{1}{4} \right) = 0,5616 V$$

Sebelum mencapai titik ekuivalen, terdapat suatu titik yaitu pada saat volume titran yang ditambahkan setengah volum yang dibutuhkan untuk mencapai titik ekuivalen ($V = \frac{1}{2} V_e$). Pada titik ini konsentrasi Fe^{2+} dan Fe^{3+} sama, sehingga pada perhitungan di atas nilai $\log = \text{nol}$ dan $E_+ = E^o$. Titik ini mirip dengan titik pada saat $pH = pK_a$ pada titrasi asam-basa.

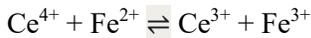
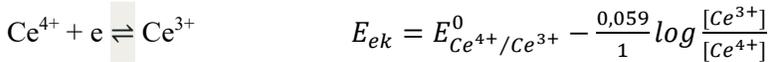
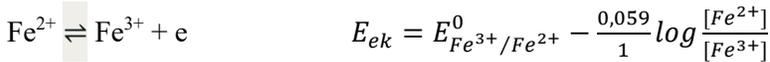
2. Saat titik ekuivalen

Pada titik ekuivalen, Fe^{2+} tepat habis bereaksi dengan Ce^{4+} , sehingga semua besi berada dalam bentuk Fe^{3+} dan semua serium berada dalam bentuk Ce^{3+} (meskipun ada sejumlah kecil Ce^{4+} dan Fe^{2+} pada saat kesetimbangan, namun dapat diabaikan). Secara stoikiometri dapat dituliskan,

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

Potensial reaksi dapat dihitung dari dua setengah reaksi



$$2E_{ek} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

Karena $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ dan $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$, maka

$$2E_{ek} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0$$

$$E_{ek} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0}{2}$$

Secara umum, potensial larutan pada titik ekuivalen dapat ditentukan dengan persamaan umum

$$E_{ek} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

3. Setelah titik ekuivalen

Setelah titik ekuivalen, semua besi berada dalam bentuk Fe^{3+} . Dalam larutan terdapat Ce^{3+} dan Fe^{3+} dengan jumlah mol sama dan Ce^{4+} sisa. Karena yang diketahui adalah $[\text{Ce}^{3+}]$ dan $[\text{Ce}^{4+}]$, maka potensial larutan lebih mudah ditentukan dari reaksi $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

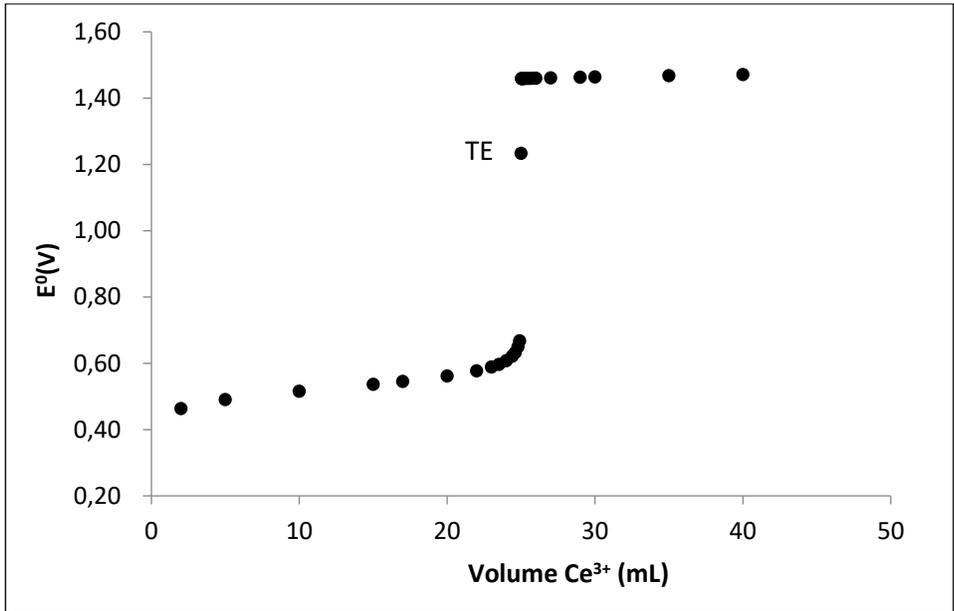
$$E = E_{ek} - E_{\text{kalomel}}$$

$$E_{ek} = \left\{ E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right\} - 0,241$$

$$E_{ek} = \left\{ 1,70 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \right\} - 0,241$$

Misalkan setelah penambahan 30 mL titran

	Ce^{4+}	+	Fe^{2+}	→	Ce^{3+}	+	Fe^{3+}
Awal	3,0 mmol		2,5 mmol		-		-
Reaksi	2,5 mmol		2,5 mmol		2,5 mmol		2,5 mmol
Setimbang	0,5 mmol		0		2,5 mmol		2,5 mmol



Gambar 8.2. Kurva titrasi redoks, titrasi 50 mL larutan besi(II) 0,05 M dengan larutan standar Ce(IV) 0,1 M pada kondisi asam (HClO_4 1 M).

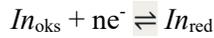
3. INDIKATOR TITRASI REDOKS

Beberapa titrasi redoks menggunakan warna titrant sebagai indikator titik akhir titrasi, contohnya pada penentuan oksalat dengan permanganat atau penentuan alkohol dengan kalium dikromat. Amilum juga seringkali digunakan sebagai indikator pada titrasi redoks, khususnya titrasi redoks yang melibatkan iodin (I_2). Indikator yang lain yang bersifat reduktor atau oksidator lemah juga sering dipakai, misalnya ferroin, biru metilen, dan nitroferoin. Berikut ini adalah beberapa jenis indikator yang dipakai dalam titrasi redoks.

a. Indikator Redoks

Indikator redoks adalah zat tertentu yang dicampurkan ke dalam larutan yang akan dititrasi. Zat yang dipilih ini biasanya bersifat sebagai oksidator atau reduktor lemah atau zat yang dapat melakukan reaksi redoks secara reversible. Warna indikator dalam bentuk teroksidasi dan bentuk

tereduksinya harus berbeda sehingga perbedaan warna ini dapat dipakai untuk penentuan titik akhir titrasi. Reaksi indikator dapat dituliskan sebagai berikut.

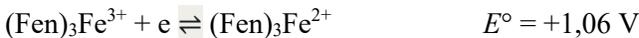


(In_{oks} : bentuk teroksidasi dan In_{red} : bentuk tereduksi)

Indikator redoks berubah warna pada kisaran potensial tertentu. Hal ini analog dengan perubahan indikator asam-basa yang berubah warna pada kisaran pH tertentu. Titik akhir titrasi akan tergantung pada E° dan pH. Zat yang dapat digunakan sebagai indikator redoks harus memenuhi syarat-syarat, yaitu:

- a) Indikator harus dapat mengalami reaksi reduksi atau oksidasi dengan cepat.
- b) Indikator harus dapat mengalami reaksi redoks reversibel dengan cepat sehingga bila terjadi penumpukan massa titrant atau analit maka sistem tidak akan mengalami reaksi oksidasi atau reduksi secara bertahap.

Contoh indikator redoks adalah kompleks Fe(II)-ortofenantrolin atau ferroin, $(\text{Fen})_3\text{Fe}^{2+}$. Pada kompleks ini satu ion Fe(II) berikatan dengan tiga molekul ortofenantrolin (1, 10-fenantrolin). Besi(II) yang berikatan dengan ortofenantrolin dapat mengalami reaksi redoks secara reversible. Bentuk teroksidasi ferroin berwarna biru muda dan bentuk tereduksinya berwarna merah.



Biru muda merah

Contoh-contoh indikator redoks lainnya dapat dilihat pada Tabel 8.3.

Tabel 8.3. Beberapa contoh indikator redoks

Indikator	Warna		Potensial peralihan*	Kondisi
	Teroksidasi	Tereduksi		
Feroin	Biru muda	Merah	+1,11 V	H ₂ SO ₄ 1 M
Difenilamin	Ungu	Tak berwarna	+0,75 V	Asam encer
Biru metilen	Biru	Tak berwarna	+0,53 V +0,01 V	Asam 1 M pH 7
Indigo tetrasulfonat	Biru	Tak berwarna	+0,36 V	Asam 1 M
Fenol indofenol	Merah	Tak berwarna	+0,35 V +0,23 V	Asam 1 M pH 7

*potensial peralihan adalah potensial pada saat konsentrasi $I_{n_{oks}}$ dan $I_{n_{red}}$ sama, yaitu 50%.

b. *Autoindikator*

Apabila salah satu diantara titrant dan analit berwarna, misalnya pada penentuan oksalat dengan permanganat, maka titran atau analit tersebut dapat sekaligus berperan sebagai indikator. Sistem indikator seperti ini disebut dengan autoindikator. Larutan oksalat adalah larutan yang tidak berwarna sedangkan larutan permanganat berwarna ungu tua. Warna permanganat ini dapat dipakai sebagai indikator penentuan titik akhir titrasi. Pada titik akhir titrasi, warna larutan akan berubah menjadi merah muda akibat penambahan sedikit permanganat. Karena titik akhir titrasi terjadi setelah titik ekuivalen, (titik akhir titrasi diamati setelah penambahan sejumlah kecil permanganat agar tampak warna merah muda) maka penggunaan blanko sangat dianjurkan untuk mengkoreksi hasil titrasi pada waktu melakukan titrasi ini. Contoh lain titrasi redoks yang melibatkan indikator sendiri adalah titrasi alkohol dengan kalium dikromat.

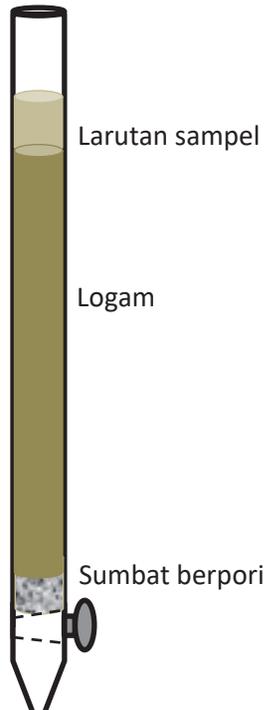
c. Indikator Amilum

Amilum merupakan indikator yang penting dalam titrasi redoks. Indikator ini dipakai untuk titrasi redoks yang melibatkan iodine (titrasi iodometri dan iodimetri). Amilum dengan iodine membentuk senyawa kompleks amilum-iodine yang berwarna biru pekat. Pembentukan warna ini sangat sensitif dan dapat terjadi walaupun iodine yang ditambahkan dalam jumlah yang sangat sedikit.

Amilum mudah terdegradasi, sehingga larutan amilum yang baru harus selalu disiapkan untuk setiap titrasi atau larutan tersebut ditambah pengawet seperti HgI_2 (~1 mg/100 mL) atau timol. Amilum juga dapat terhidrolisis menjadi glukosa yang merupakan gula pereduksi, sehingga hidrolisis sebagian atas amilum dapat menyebabkan kesalahan pada titrasi redoks dengan indikator amilum ini.

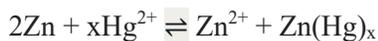
4. PREREDUKSI

Pada titrasi redoks dengan titran oksidator, kadang perlu dilakukan perlakuan awal terhadap analit untuk mengatur keadaan oksidasinya sebelum dititrasi. Perlakuan awal tersebut adalah prereduksi yaitu mereduksi analit agar seluruh analit berada dalam bentuk tereduksi. Prereduksi ini dilakukan dengan bahan reduktor yang dapat berupa suatu logam, garam, maupun gas. Reduktor logam dapat berupa butiran atau serbuk logam yang dimasukkan dalam suatu kolom gelas (kolom reduktor, Gambar 8.3). Dua jenis reduktor logam yang sering digunakan adalah reduktor Jones dan reduktor Walden.



Gambar 8.3. Skema kolom reduktor

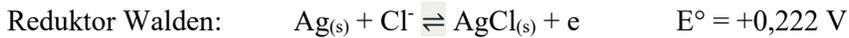
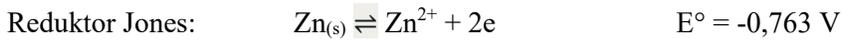
Reduktor Jones adalah kolom reduktor yang menggunakan amalgam Zn sebagai agen pereduksi. Reduktor ini disiapkan dengan memasukkan butiran logam seng dan larutan HgCl_2 ke dalam kolom gelas sehingga butiran seng terendam dalam larutan HgCl_2 . Sebagian Hg^{2+} akan direduksi oleh Zn menjadi logam Hg yang selanjutnya membentuk lapisan amalgam dengan logam seng (Zn(Hg)_x). Amalgam adalah larutan dalam merkuri.



Larutan yang akan direduksi, misalnya Fe^{3+} , dilewatkan ke dalam kolom menggunakan pelarut H_2SO_4 1 M. Setelah selesai, kolom dicuci dengan air. Pompa dapat digunakan untuk membantu mengalirkan larutan agar keluar di bagian bawah kolom. Larutan yang keluar, baik dengan pelarut H_2SO_4 maupun hasil pencucian dengan air, ditampung. Larutan inilah yang kemudian dititrasi redoks dengan larutan standar oksidator seperti MnO_4^- ,

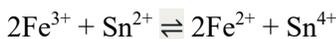
Ce^{4+} atau $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Titrasi blanko perlu dilakukan, blanko didapatkan dengan melewati larutan tanpa analit ke dalam kolom reduktor.

Reduktor Walden berupa butiran (granular) logam Ag yang dibuat dengan mereduksi AgNO_3 dengan logam tembaga sehingga menghasilkan suspensi perak halus. Daya reduksi reduktor Walden lebih kecil daripada reduktor Jones, tetapi lebih selektif.



H_2S dan SO_2 adalah gas-gas yang sering dipakai pada proses prereduksi. Keduanya merupakan reduktor lemah. Untuk menghilangkan sisa gas, larutan dididihkan terlebih dahulu sebelum dititrasi. Kelemahan penggunaan gas ini adalah reaksinya lambat dan bau gas yang mengganggu.

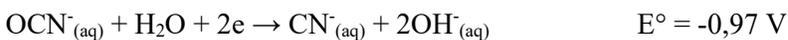
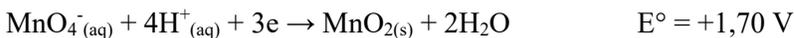
Garam yang digunakan untuk prereduksi adalah SnCl_2 . Garam ini dapat dipakai untuk mereduksi Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} dalam HCl panas. Sn^{2+} sisa dapat dihilangkan dengan penambahan HgCl_2 .



Latihan Soal 1

1. Apakah perbedaan antara reaksi oksidasi dan reaksi reduksi, berikan contohnya.

2. Apabila diketahui potensial reduksi standar untuk reaksi-reaksi berikut



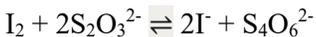
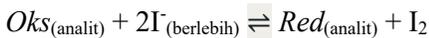
Tuliskan reaksi redoks yang dapat terjadi.

3. Mengapa zat yang digunakan sebagai indikator redoks dipilih yang bersifat oksidator lemah atau reduktor lemah

5. TITRASI IODOMETRI

Titration iodometri adalah titration terhadap iodine (I_2) yang dihasilkan dari analit melalui suatu reaksi kimia. Jadi, iodometri ini digunakan untuk analit yang berupa oksidator yang dapat mengoksidasi iodida (I^-) menjadi iodine. Iodine yang dihasilkan dapat ditentukan secara kuantitatif melalui titration dengan larutan standar tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$). Dengan demikian, titration iodometri dapat dikategorikan sebagai titration tidak langsung.

Pada titration ini senyawaan iodida, umumnya KI, ditambahkan secara berlebih pada larutan analit yang berupa suatu oksidator (misalnya iodat, IO_3^-) sehingga terbentuk I_2 . I_2 yang terbentuk ini setara atau ekuivalen dengan jumlah oksidator yang akan ditentukan (analit). Jumlah I_2 ditentukan melalui titration dengan larutan standar tiosulfat (umumnya yang dipakai adalah $Na_2S_2O_3$) dengan indikator amilum. Titik akhir titration ditandai dengan perubahan warna dari biru tua kompleks amilum- I_2 sampai warna ini tepat hilang.



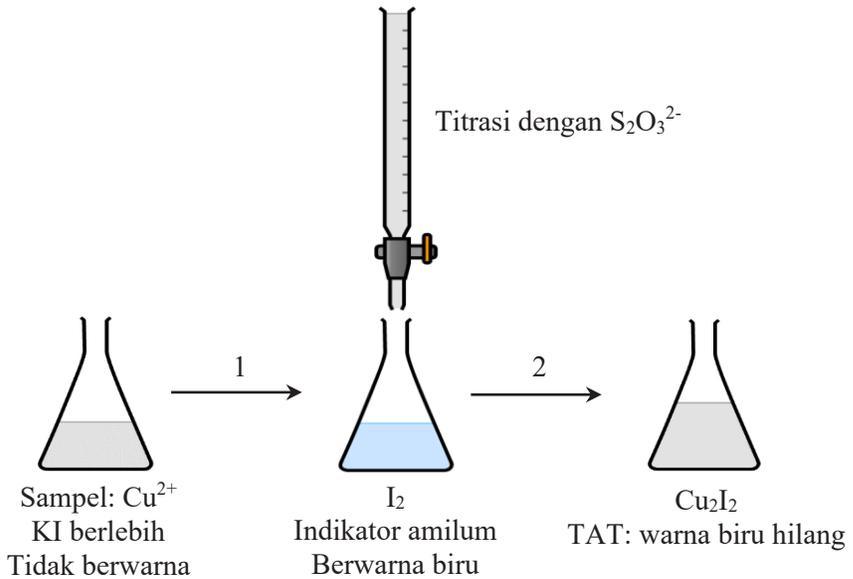
Garam Natrium tiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) mudah diperoleh dalam keadaan murni, tetapi karena kandungan air kristalnya tidak selalu tetap, maka garam ini bukanlah zat standar primer. Standarisasi larutan tiosulfat dapat dilakukan dengan zat standar primer seperti garam kalium iodat (KIO_3), garam kalium bromat ($KBrO_3$), atau garam kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$).

Pada titration iodometri, penambahan amilum sebaiknya dilakukan saat menjelang akhir titration yang ditandai dengan warna larutan menjadi kuning muda (awalnya kuning kecokelatan karena adanya I_2 dalam jumlah banyak). Hal ini perlu dilakukan karena kompleks amilum- I_2 terdisosiasi sangat lambat, akibatnya banyak I_2 yang akan terabsorpsi oleh amilum jika amilum ditambahkan pada awal titration. Alasan kedua adalah biasanya iodometri dilakukan pada media asam kuat yang dapat menyebabkan amilum terhidrolisis. Penambahan amilum menjelang akhir titration dapat menghindari terjadinya hidrolisis.

Tabel 8.4. Beberapa contoh analit dan reaksinya pada titrasi iodometri

Analit	Reaksi*	Keterangan
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	Reaksi dalam asam encer
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{I}_2$	Reaksi dalam asam encer
Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{CuI}_{(s)} + \text{I}_2$	NH ₄ HF ₂ digunakan sebagai bufer
MnO ₄ ⁻	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	Raksi dalam 0,1 M HCl
MnO ₂	$\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Reaksi dalam 0,5 M H ₃ PO ₄ atau HCl
Cr ₂ O ₇ ²⁻	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	Reaksi dalam 0,4 M HCl

* I₂ hasil reaksi dititrasi dengan larutan standar tiosulfat



1. $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2 + \text{I}_2$ (pembentukan I₂)
2. $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (titrasi)

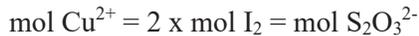
Gambar 8.4. Diagram titrasi iodometri untuk analit Cu(II)

Berdasarkan diagram dan reaksi pada Gambar 8.4, maka



atau pada saat titrasi, 2 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ berreaksi dengan 1 mol I_2 . Jumlah mol I_2 ini adalah sama dengan jumlah mol I_2 hasil reaksi reduksi (1), sehingga jumlah mol Cu(II) adalah dua kali mol I_2 .

Setiap mol Cu(II) akan menghasilkan setengah mol I_2 (reaksi 1) yang akan tepat berreaksi dengan 1 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ingat 1 mol I_2 tepat berreaksi dengan 2 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sehingga mol Cu(II) sama dengan mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



Jumlah iodida yang ditambahkan (reaksi 1) adalah berlebih sehingga semua analit tereduksi, dengan demikian titrasi akan menjadi akurat. Kelebihan iodida tidak akan mengganggu jalannya titrasi redoks akan tetapi jika titrasi tidak dilakukan dengan segera maka I^- dapat teroksidasi oleh udara menjadi I_2 .

Contoh Soal

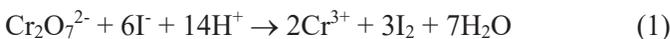
Banyaknya garam $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dalam suatu larutan ditentukan melalui titrasi iodometri. Sampel larutan garam dimaksud ditambah dengan garam KI berlebih pada kondisi asam. Banyaknya I_2 yg terbentuk dititrasi dengan larutan standar 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sebanyak 24,8 mL untuk mencapai titik akhir titrasinya.

- Tuliskan reaksi yang terjadi pada larutan dan pada saat titrasi
- Berapa gram garam $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang terkandung dalam larutan

Jawab:

- Reaksi yang terjadi

Penambahan KI ke dalam sampel:



- Massa garam $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang terkandung dalam larutan

mol titran, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,1 \text{ M} \times 24,8 \text{ mL} = 2,48 \text{ mmol}$, sehingga dari reaksi (2) diperoleh,

$$\text{mol I}_2 = \frac{1}{2} \times \text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1,24 \text{ mmol}$$

Jadi, banyaknya I_2 yang dihasilkan pada reaksi (1) adalah 1,24 mmol.

Dari reaksi (1):

$$\text{mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{1}{3} \times \text{mol I}_2 = \frac{1}{3} \times 1,24 \text{ mmol} = 0,413 \text{ mmol}$$

$$\text{massa K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,413 \text{ mmol} \times 294 \text{ mg/mmol} = 121,52 \text{ mg.}$$

Latihan Soal 2

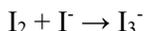
1. Mengapa pada titrasi iodometri indikator amilum tidak ditambahkan pada awal titrasi, tetapi ditambahkan ketika warna larutan menjadi sedikit kuning?
2. Titrasi iodometri digunakan untuk menentukan kadar tembaga dalam garam tembaga(II) sulfat hidrat. Sampel garam sebanyak 2 g dilarutkan dalam air sehingga volumenya 250 mL. Limapuluh mililiter larutan garam tersebut ditambah dengan kalium iodida berlebih, kemudian dititrasi dengan larutan natrium tiosulfat 0,1 M. Apabila titik akhir titrasi dengan indikator amilum dapat dicapai setelah penambahan titran sebanyak 15,7 ml, berapa persen massa tembaga dalam sampel garam?

6. TITRASI IODIMETRI

Iodimetri adalah titrasi langsung dengan iodin (I_2). I_2 merupakan oksidator yang bersifat moderat, maka jumlah zat yang dapat ditentukan secara iodimetri terbatas. Akan tetapi, sifatnya yang moderat ini menjadikan titrasi dengan I_2 bersifat lebih selektif dibandingkan dengan titrasi yang menggunakan titran oksidator kuat. Beberapa contoh zat yang sering ditentukan secara iodimetri adalah H_2S , ion sulfat (SO_3^{2-}), Sn(II), As(III), dan hidrazin (N_2H_4).

Larutan iodin tidak stabil sehingga termasuk larutan standar sekunder. Standarisasi perlu dilakukan terlebih dahulu sebelum digunakan untuk

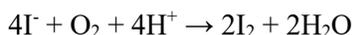
titrasi. Standarisasi dapat dilakukan dengan larutan tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) atau As_2O_3 . Ketidakstabilan larutan iodin ini dapat disebabkan karena penguapan iodin atau oksidasi oleh udara pada pH rendah dan pengaruh cahaya. Hendaknya larutan iodin disimpan dalam botol berwarna gelap di tempat sejuk. Kelarutan iodin dalam air nilainya kecil ($1,3 \times 10^{-3}$ M pada $20^\circ C$), maka larutan iodin dibuat dengan melarutkan I_2 dalam larutan KI, dengan demikian dalam keadaan sebenarnya yang dipakai untuk titrasi adalah larutan triiodida (I_3^-).



Titrasi iodimetri dilakukan dalam keadaan netral atau dalam kisaran asam lemah sampai basa lemah. Pada pH tinggi (basa kuat) iodin dapat mengalami reaksi disproporsionasi menjadi hipoiodat.



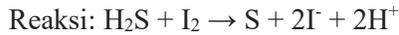
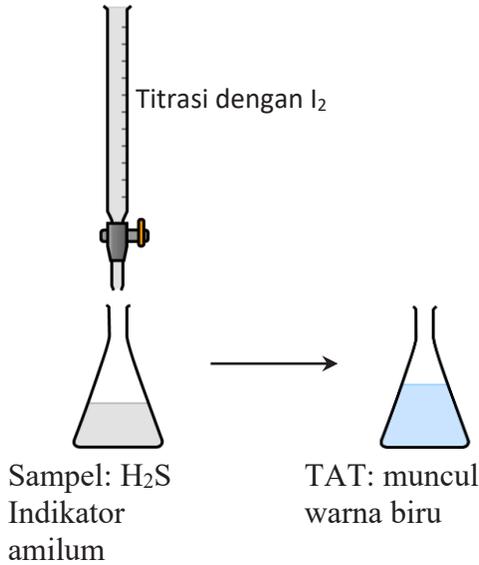
Apabila titrasi dilakukan pada keadaan asam kuat maka amilum yang dipakai sebagai indikator akan terhidrolisis. Selain itu, pada keadaan ini iodida (I^-) yang dihasilkan dapat teroksidasi menjadi I_2 dengan adanya O_2 dari udara bebas, reaksi ini melibatkan H^+ dari asam.



Larutan amilum digunakan sebagai indikator pada titrasi ini. Titik akhir titrasi diketahui dengan terbentuknya kompleks amilum- I_2 yang berwarna biru pekat. Beberapa contoh analit yang dapat dianalisis dengan titrasi iodometri disajikan pada Tabel 7.5.

Tabel 8.5. Beberapa contoh analit dan reaksinya pada titrasi iodimetri

Analit	Reaksi (oksidasi)
Sn^{2+}	$Sn^{2+} + I_3^- \rightarrow Sn^{4+} + 3I^-$
H_2S	$H_2S + I_3^- \rightarrow S + 3I^- + 2H^+$
As^{3+}	$AsO_3^{3-} + I_3^- + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 3I^- + 2H^+$
N_2H_4	$N_2H_4 + 2I_3^- \rightarrow N_2 + 4H^+ + 6I^-$
Asam askorbat (vitamin C)	$Askorbat + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons \text{dehidroaskorbat} + 3I^- + 2H^+$



Gambar 8.5. Diagram titrasi iodimetri untuk analit H₂S

Penambahan indikator amilum awalnya tidak mengubah warna larutan. Setelah dititrasi dengan I₂ dan analit habis, maka ada kelebihan I₂ yang bereaksi dengan amilum sehingga warna biru timbul. Berdasarkan reaksi pada Gambar 8.5, maka saat titik ekuivalen,

$$\text{ek H}_2\text{S} = \text{ek I}_2$$

atau 1 mol H₂S berreaksi dengan 1 mol I₂

$$\text{mol H}_2\text{S} = \text{mol I}_2$$

7. TITRASI PERMANGANOMETRI

Titration permanganometri menggunakan kalium permanganat (KMnO₄) sebagai larutan standarnya. Kalium permanganat ini merupakan oksidator kuat yang reaksinya dipengaruhi oleh pH larutan. Reaksi reduksi MnO₄⁻ pada setiap kondisinya adalah sebagai berikut.

- a. pH asam: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,507\text{ V}$
 1 ek $\text{KMnO}_4 = \frac{1}{5}\text{ mol}$
- b. pH netral (4 – 10): $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E = 1,692\text{ V}$
 1 ek $\text{KMnO}_4 = \frac{1}{3}\text{ mol}$
- c. pH basa: $\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ $E = 0,56\text{ V}$
 1 ek $\text{KMnO}_4 = 1\text{ mmol}$

Larutan MnO_4^- dibuat dari garam KMnO_4 yang berupa kristal berwarna ungu. Larutan ini tidak stabil secara termodinamika karena kemampuannya mengoksidasi air, sehingga tidak termasuk larutan standar primer.



Larutan KMnO_4 dapat distandarisasi dengan zat-zat standar primer seperti garam natrium oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), arsen trioksida (As_2O_3), asam oksalat dihidrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Larutan standar KMnO_4 ini termasuk autoindikator, sehingga titrasi permanganometri tidak memerlukan tambahan zat indikator.

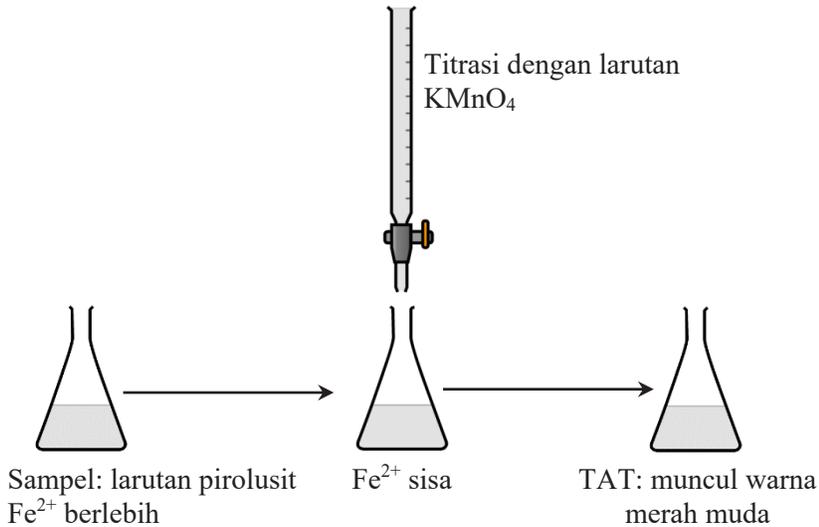
Permanganometri dapat diterapkan pada penentuan beberapa kation dan anion baik melalui titrasi langsung maupun tidak langsung (Tabel 8.6). Pada titrasi tidak langsung, analit merupakan suatu zat yang dapat direduksi. Zat ini mula-mula direaksikan dengan suatu reduktor berlebih. Setelah reduksi berlangsung sempurna, kelebihan zat reduktornya dititrasi dengan larutan standar permanganat.

Tabel 8.6. Beberapa contoh analit yang dapat dianalisis melalui titrasi permanganometri

Titrasi langsung	
Analit	Hasil oksidasi
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Sn^{2+}	Sn^{4+}
AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}
H_2O_2	O_2
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CO_2
Titrasi tidak langsung	
Analit	Hasil reduksi
MnO_4^-	Mn^{2+}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}
MnO_2	Mn^{2+}
PbO_2	Pb^{2+}

Contoh penerapan titrasi permanganometri adalah pada penentuan kadar Pirolusit (MnO_2). Sampel pirolusit mula-mula dilarutkan dengan pelarut yang sesuai. Selanjutnya, larutan pirolusit diambil sebanyak volume tertentu untuk dianalisis. Reduktor Fe^{2+} ditambahkan secara berlebih sehingga terjadi reaksi 1. Sisa Fe^{2+} selanjutnya dititrasi dengan larutan standar KMnO_4 , sehingga terjadi reaksi 2.

- $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (titrasi)



Gambar 8.6. Diagram titrasi permanganometri penentuan kadar pirolusit

Perhitungan:

$$ek \text{ MnO}_2 = ek \text{ Fe}^{2+} \text{ mula-mula} - ek \text{ Fe}^{2+} \text{ sisa}$$

berdasarkan hasil titrasi, $ek \text{ Fe}^{2+} \text{ sisa} = ek \text{ MnO}_4^-$

$$\text{maka, } ek \text{ MnO}_2 = ek \text{ Fe}^{2+} \text{ mula-mula} - ek \text{ MnO}_4^-$$

atau dengan dengan prinsip stoikiometri reaksi,

$$\text{mol MnO}_2 = \frac{1}{2} \times (\text{mol Fe}^{2+} \text{ mula-mula} - \text{mol Fe}^{2+} \text{ sisa})$$

pada reaksi kedua, $\text{mol Fe}^{2+} \text{ sisa} = 5 \times \text{mol MnO}_4^-$

$$\text{mol MnO}_2 = \frac{1}{2} \times (\text{mol Fe}^{2+} \text{ mula-mula} - (5 \times \text{mol MnO}_4^-))$$

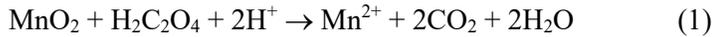
Contoh Soal

Kadar MnO₂ dalam sampel bijih pirolusit ditentukan melalui titrasi permanganometri. Sebanyak 0,24 g bijih tersebut dilarutkan dalam H₂SO₄, kemudian ditambah dengan 0,3 g H₂C₂O₄.2H₂O. Setelah reaksi sempurna,

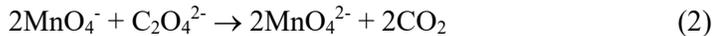
kelebihan asam oksalat ditentukan melalui titrasi larutan 0,1 M KMnO_4 . Titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan titran sebanyak 14,10 mL. Hitunglah %b/b MnO_2 dalam sampel pirolusit tersebut.

Jawab:

Reaksi MnO_2 dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pada kondisi asam:



Reaksi saat titrasi, titran KMnO_4 dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sisa reaksi 1:



mol $\text{KMnO}_4 = 0,1 \text{ M} \times 14,10 \text{ mL} = 1,410 \text{ mmol}$

sehingga mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sisa reaksi 1 = mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ yang bereaksi dengan KMnO_4 pada reaksi 2

$$= \frac{1}{2} \times 1,410 \text{ mmol} = 0,705 \text{ mmol}$$

Jadi, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ yang bereaksi dengan MnO_2 (reaksi 1) = $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mula-mula - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sisa =

$$\frac{300 \text{ mg}}{125 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} - 0,705 \text{ mmol} = (2,4 - 0,705) \text{ mmol} = 1,695 \text{ mmol}$$

Berdasarkan reaksi 1, mol $\text{MnO}_2 = \text{mol } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1,695 \text{ mmol}$

Sehingga massa $\text{MnO}_2 = 1,695 \text{ mmol} \times 87 \text{ mg/mmol} = 147,465 \text{ mg}$

$$\%b/b \text{ MnO}_2 = \frac{107,465 \text{ mg}}{240 \text{ mg}} \times 100\% = 61,44\%$$

Latihan Soal 3

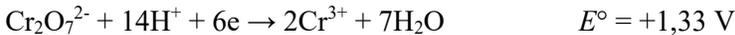
1. Larutan kalium permanganat bukan larutan standar primer, sehingga sebelum digunakan harus distandarisasi terlebih dahulu dengan arsen trioksida atau natrium oksalat. Tuliskan reaksi yang terjadi pada standarisasi kalium permanganat dengan kedua larutan standar primer tersebut.
2. Mengapa titrasi permanganometri tidak memerlukan indikator? Bagaimana cara mengetahui tercapainya titik akhir titrasi?

3. Suatu sampel batuan seberat 0,6165 g diketahui mengandung besi(III) oksida. Sampel tersebut dilarutkan dalam asam dan ion Fe^{3+} yang dibebaskan direduksi dengan timah(II) klorida menjadi ion Fe^{2+} . Selanjutnya, Fe^{2+} dititrasi menggunakan larutan KMnO_4 0,01 M dalam suasana asam. Titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan titran sebanyak 25,16 mL. Berapakah persentase (%b/b) besi(III) oksida dalam sampel batuan?

8. TITRASI DENGAN OKSIDATOR LAIN

Titration redoks yang juga menggunakan oksidator kuat sebagai titrannya adalah bikromatometri/dikromatometri, menggunakan larutan garam kalium dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) sebagai titrannya, bromatometri, menggunakan titran larutan garam kalium bromat (KBrO_3), dan serimetri, menggunakan larutan serium tetravalent (Ce(IV)) sebagai titrannya.

Garam kalium dikromat merupakan suatu oksidator kuat ($E^\circ = +1,33 \text{ V}$), meskipun tidak sekuat kalium permanganat. Garam ini merupakan zat standar primer yang oleh suatu reduktor akan tereduksi menjadi Cr(III) berdasarkan reaksi berikut.



Meskipun larutan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ berwarna jingga dan Cr^{3+} berwarna hijau, intensitas warnanya tidak cukup untuk mendeteksi titik akhir titrasi. Titik akhir titrasi dikromatometri dapat ditentukan dengan indikator difenilamin sulfonat, yaitu larutan 1% difenilamin dalam H_2SO_4 pekat, atau dengan larutan garam kalium heksasiano ferat(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Pada penggunaan indikator difenilamin sulfonat, titik akhir titrasi ditandai dengan perubahan warna larutan dari hijau menjadi ungu.

Larutan Ce(IV) digunakan dalam titrasi serimetri. Pada titrasi ini Ce(IV) mengalami reduksi menjadi Ce(III):



Potensial reduksi standar (E°) reaksi di atas tergantung pada lingkungan asamnya, yaitu 1,70 V dalam HClO_4 1 M, 1,61 V dalam HNO_3 1 M, 1,44 V dalam H_2SO_4 1 M, dan 1,28 V dalam HCl 1 M.

Ce(IV) seringkali digunakan untuk menggantikan KMnO_4 dalam beberapa prosedur. Sebagai sesama oksidator kuat, larutan Ce(IV) memiliki beberapa keunggulan dibandingkan larutan KMnO_4 , yaitu (1) sangat stabil dalam H_2SO_4 , (2) hasil reaksinya tunggal, (3) tidak mengoksidasi ion klorida. Namun Ce(IV) juga mempunyai kekurangan sehingga jarang diterapkan. Kekurangan tersebut diantaranya penggunaannya harus dalam larutan asam kuat (dalam basa akan mengendap sebagai endapan hidroksida), harganya yang relatif mahal, dan diperlukan penambahan indikator redoks untuk mendeteksi titik akhir titrasi.

Larutan standar Ce(IV) dapat dibuat dari zat standar primer garam $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. $\text{Ce}(\text{OH})_4$ dapat pula digunakan untuk menyiapkan larutan standar Ce(IV), namun perlu dilakukan standarisasi dengan larutan standar primer natrium oksalat.

Garam KBrO_3 merupakan zat standar primer dan memiliki harga E° 1,42 V. Pada kondisi asam, garam ini akan tereduksi menjadi garam bromida.



Setelah analit habis bereaksi dengan titran KBrO_3 , kelebihan KBrO_3 akan bereaksi dengan Br^- yang terbentuk dalam larutan menghasilkan Br_2 yang berwarna kuning dalam larutannya. Munculnya warna kuning ini digunakan untuk menandai titik akhir titrasi.



Namun demikian, deteksi titik akhir titrasi akan lebih baik apabila digunakan indikator seperti indigo karmin, metil merah, atau metil orange.

Titrasi bromatometri dapat digunakan untuk penentuan As^{3+} dan Sb^{3+} dalam larutannya melalui titrasi langsung. Penentuan beberapa jenis ion logam seperti Al^{3+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , TiO^{2+} , dan Zn^{2+} juga dapat dilakukan melalui titrasi tidak langsung.

Titrasi redoks dengan titrant suatu reduktor juga dapat dilakukan. Namun titrasi dengan cara ini jarang dilakukan karena larutan sangat mudah teroksidasi oleh udara. Titrasi kadang harus dilakukan pada atmosfer inert, misalnya dengan mengalirkan N_2 ke dalam titrat.

9. TITRASI KARL FISCHER

Titration Karl Fischer is performed with the principle of redox titration to determine the water content in organic solvents or in solid samples. The titrant used is called Karl Fischer reagent, which is a mixture of iodine (I_2), sulfur dioxide (SO_2), pyridine (Py), and methanol (CH_3OH). The concentration of pyridine is made high enough so that iodine and sulfur dioxide form complexes with pyridine ($Py-I_2$ and $Py-SO_2$). When the complexes $Py-I_2$ and $Py-SO_2$ are added to the sample containing water, both complexes will react with water so that reduction of I_2 to I^- and oxidation of SO_2 to SO_3 occurs.



Methanol is added to prevent further reaction between $Py-SO_3$ and water. The end point of titration is detected by the excess of the $Py-I_2$ complex after the water is consumed. This is indicated by a color change of the solution from yellow (color of the reaction product) to brown (color of the reaction reagent/Karl Fischer reagent).

10. RANGKUMAN

Redox titration is based on oxidation and reduction reactions between analyte and titrant. Various types of redox titration are generally distinguished based on the standard solution used, such as permanganometry using standard potassium permanganate, dichromatometry using standard potassium dichromate, iodimetry using standard iodine. The end point of redox titration is usually detected with redox indicators or through potentiometric titration. The difference in reduction potential between analyte and titrant will produce a clear end point of titration that is easy to detect. Redox titration can be applied for quantitative analysis of organic or inorganic species.

Quantitative calculation of redox titration can be done by applying stoichiometry of redox reactions. In a redox reaction, electron conservation between oxidizing and reducing agents, so

$$\frac{\text{mol elektron yang hilang}}{\text{mol agen pereduksi}} \times \text{mol agen pereduksi} \\ = \frac{\text{mol elektron yang diperoleh}}{\text{mol agen pengoksidasi}} \times \text{mol agen pengoksidasi}$$

SOAL FORMATIF

- Analisis terhadap kandungan zat aktif suatu sampel cairan pemutih dilakukan dengan titrasi redoks. Sebanyak 2 mL sampel diambil dan diencerkan dalam labu takar 100 mL. Sampel yang telah diencerkan diambil sebanyak 25 mL dan ditambah dengan KI berlebih sehingga terjadi reduksi OCl^- menjadi Cl^- serta menghasilkan I_3^- . Banyaknya I_3^- yang dihasilkan kemudian ditentukan melalui titrasi dengan larutan standar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M. Titik akhir titrasi dengan indikator amilum dicapai setelah penambahan titran 8,52 mL. Hitunglah berapa kadar NaOCl (%b/v) dalam sampel cairan pemutih tersebut.
- Sebanyak 150 mg sampel yang mengandung asam salisilat ditambah 30 mL larutan standar kalium bromat-kalium bromida 0,1 M secara tepat dalam kondisi asam. Larutan selanjutnya ditambah 5 mL larutan kalium iodida 30% sehingga kelebihan brom bereaksi dengan kalium iodida dan menghasilkan iodium. Iodium yang terbentuk dititrasi dengan larutan standar natrium tiosulfat 0,1 M. Titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan 31,52 mL larutan standar dengan indikator amilum.
 - Tuliskan reaksi yang terjadi pada penetapan kadar asam salisilat tersebut
 - Berapa kadar asam salisilat dalam sampel dimaksud
- Suatu larutan yang diketahui mengandung H_2O_2 dititrasi dengan KMnO_4 0,10 M. Titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan 13,83 mL titran. Tuliskan reaksi yang terjadi dan berapakah kadar H_2O_2 dalam larutan tersebut?
- Suatu larutan kalium dikromat diketahui mengandung 20 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ terlarut dalam setiap liternya. Larutan tersebut digunakan untuk menitrasi larutan besi(II) dalam suasana asam guna menentukan massa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam suatu sampel. Apabila massa garam $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yang diperoleh adalah 2,7801 g, berapakah volume larutan $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ yang diperlukan dalam titrasi dimaksud?

5. (*ON MIPA 2017*) Kalium klorat (KClO_3) merupakan senyawa oksidator yang digunakan salah satunya sebagai bahan peledak. Kadar kalium klorat ditentukan dengan titrasi redoks tidak langsung menggunakan larutan Fe(II) 50 ml 0,096 M dalam suasana asam. Kelebihan ion Fe(II) dititrasi dengan larutan standar Ce(IV) 13 ml 0,085 M. Hitunglah % KClO_3 dalam sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- Harjadi, W. 1986. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Gramedia.
- Harris, D. C. 1998. *Quantitative Chemical Analysis*. Fifth edition. New York: W. H. Freeman and Company.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
- Mitchell, J. 1951. Karl Fischer Reagent titration. *Anal. Chem.* Vol. 23, No. 8, Hal. 1069-1075.
- Mudjiran. 1997. *Diktat Kuliah Kimia Analitik Dasar*. Yogyakarta: Jurusan Kimia UGM.
- Mursyidi, A. dan Rohman A. (Ed). 2008. *Pengantar Kimia Farmasi Analisis Volumetri dan Gravimetri*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.

BAB IX

TITRASI PENGENDAPAN DAN TITRASI KOMPLEKS

Bab ini membahas titrasi yang melibatkan pembentukan endapan atau senyawa/ion kompleks. Titrasi pengendapan yang dibahas adalah argentometri dengan metode Volhard, Fajans, Mohr, dan Leibig. Untuk titrasi pembentukan kompleks (kompleksometri), pembahasan dibatasi pada kompleks dengan ligan EDTA.

Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah mempelajari Bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan dan menerapkan prinsip-prinsip titrasi argentometri
2. Menghitung dan menganalisis data titrasi argentometri serta menyimpulkan hasilnya.
3. Menjelaskan dan menerapkan prinsip-prinsip titrasi kompleksometri
4. Menghitung dan menganalisis data kompleksometri serta menyimpulkan hasilnya

1. TITRASI PENGENDAPAN

Titrasi pengendapan adalah titrasi yang melibatkan pembentukan endapan, biasanya pembentukan endapan ini digunakan sebagai indikator tercapainya titik akhir titrasi. Apabila campuran dua ion yang berbeda dititrasi, produk garam dengan K_{sp} yang lebih kecil akan mengendap lebih dulu. Apabila perbedaan K_{sp} dimaksud cukup besar, maka pengendapan pertama akan mendekati selesai sebelum pengendapan kedua dimulai.

Misalnya, titrasi AgNO_3 terhadap larutan yang mengandung KI dan KCl. K_{sp} AgI ($8,3 \times 10^{-17}$) jauh lebih kecil dibandingkan K_{sp} AgCl ($1,8 \times 10^{-10}$), sehingga Ag^+ mula-mula akan mengendap sebagai $\text{AgI}_{(s)}$. Pengendapan

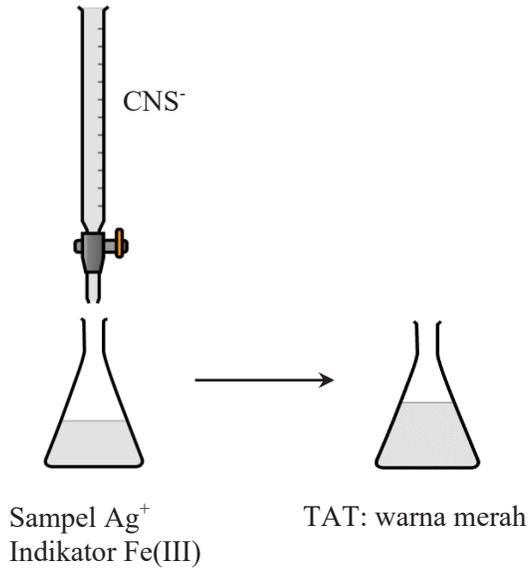
AgI akan terus berlanjut dengan penambahan Ag^+ tanpa mempengaruhi Cl^- . Pada saat pengendapan I^- mendekati selesai, konsentrasi Ag^+ akan meningkat tajam. Pada saat konsentrasi Ag^+ cukup tinggi, endapan AgCl mulai terbentuk dan konsentrasi Ag^+ kembali turun. Setelah Cl^- habis, kenaikan konsentrasi Ag^+ akan terjadi lagi. Secara kualitatif akan muncul dua titik ekuivalen pada kurva titrasi; yang pertama adalah titik ekuivalen untuk AgI dan yang kedua adalah titik ekuivalen untuk AgCl.

Titrasi pengendapan yang melibatkan penggunaan larutan garam perak nitrat (AgNO_3) sebagai analit, pereaksi, atau larutan standar disebut dengan titrasi argentometri. Pada umumnya titrasi argentometri dapat dibedakan menjadi empat metode yaitu: metode Volhard, Fajans, Mohr, dan Leibig. Keempat metode ini berbeda pada indikator yang digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi.

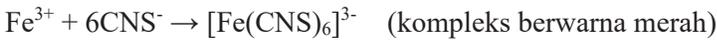
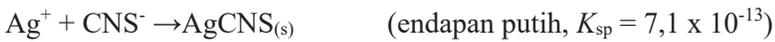
a. Metode Volhard

Metode Volhard merupakan titrasi argentometri yang mempergunakan larutan garam tiosianat, biasanya KCNS atau NH_4CNS , sebagai larutan standarnya. KCNS bersifat agak higroskopis, sehingga biasanya distandarisasi terlebih dahulu dengan AgNO_3 . Indikator yang digunakan pada titrasi ini adalah larutan garam besi(III), yaitu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ atau $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$. Metode ini pertama kali dikemukakan oleh Volhard pada 1878.

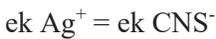
Metode ini dapat digunakan pada penentuan Ag^+ melalui titrasi langsung. Mula-mula analit Ag^+ berreaksi dengan CNS^- membentuk endapan putih. Setelah Ag^+ habis, sedikit kelebihan titran akan berreaksi dengan indikator dan membentuk larutan kompleks heksatiosianatoferrat(III) ($[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$) yang berwarna merah. Munculnya warna merah ini menandai titik akhir titrasi.



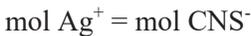
Gambar 9.1. Diagram titrasi langsung penentuan Ag⁺ dengan metode Volhard



Banyaknya Ag(I) dalam sampel dapat dihitung dari hasil titrasi. Pada saat titik ekuivalen,



karena 1 mol Ag⁺ berreaksi dengan 1 mol CNS⁻, maka berlaku juga



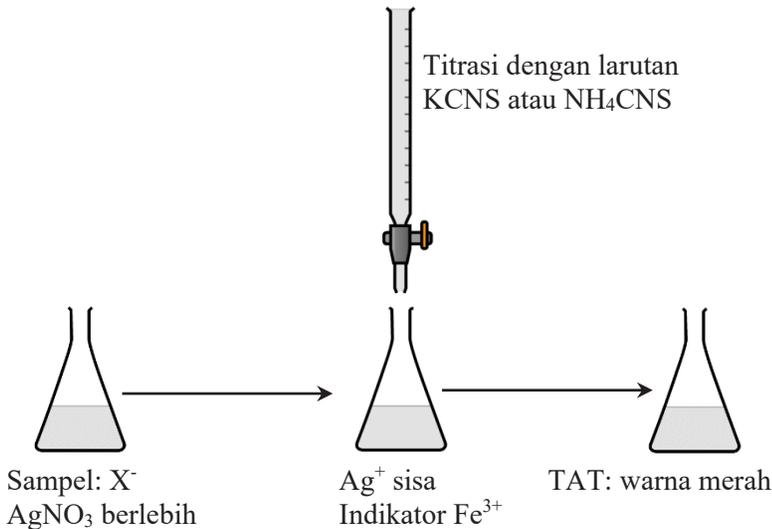
Karena metode ini merupakan titrasi terhadap Ag(I), metode ini dapat diterapkan untuk penentuan anion-anion yang membentuk garam perak tak larut seperti Cl⁻, Br⁻, dan I⁻. Penentuan anion-anion ini dilakukan melalui titrasi balik. Misalnya pada penentuan Cl⁻, ke dalam larutan yang mengandung analit ditambahkan larutan standar AgNO₃ berlebih sehingga analit mengendap sebagai AgCl.



Setelah pengendapan sempurna, endapan AgCl dipisahkan dan kelebihan ion Ag^+ dalam larutan dititrasi dengan larutan standar KCNS atau NH_4CNS dalam suasana asam. Titrasi ini menghasilkan endapan putih AgSCN.



Setelah semua Ag^+ sisa habis berreaksi, CNS^- akan berreaksi dengan Fe^{3+} dari indikator dan membentuk larutan senyawa kompleks besi(III) berwarna merah yang menandai titik akhir titrasi, seperti pada titrasi langsung penentuan Ag^+ .



Gambar 9.2. Diagram titrasi tidak langsung penentuan X^- (Cl^- , Br^- , atau I^-) dengan metode Volhard

Berdasarkan hasil titrasi, banyaknya CNS^- yang diperlukan dalam titrasi balik dapat diketahui, maka Ag^+ sisa reaksi dengan Cl^- dapat dihitung. Selanjutnya, Cl^- yang berreaksi dapat ditentukan.

$\text{ek Cl}^- = \text{ek Ag}^+ \text{ mula-mula} - \text{ek Ag}^+ \text{ sisa}$

dengan $\text{ek Ag}^+ \text{ sisa} = \text{ek CNS}^-$

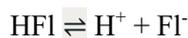
Pada analisis Cl^- dengan metode Volhard, titik akhir dapat tersamarkan karena AgCl lebih mudah larut dibandingkan AgSCN. AgCl akan larut secara perlahan dan digantikan oleh AgSCN. Ini juga dapat terjadi pada

penentuan anion lain (X^-) apabila kelarutan garam AgX -nya lebih besar daripada kelarutan garam $AgCNS$. Untuk menghindari pelarutan, endapan $AgCl$ harus disaring dan yang dititrasi balik hanyalah Ag^+ dalam filtrat. Cara lainnya adalah dengan menambahkan sedikit nitrobenzene ($C_6H_5NO_2$) sebelum titrasi. Cairan organik nitrobenzene akan melapisi endapan $AgCl$ dan secara efektif mengisolasi dari interaksi dengan CNS^- . Untuk garam-garam perak yang lebih sukar larut dibandingkan $AgSCN$, seperti Br^- dan I^- , titrasi dapat dilakukan tanpa mengisolasi endapan perak halide yang terbentuk terlebih dahulu.

Titrasi dengan metode Volhard harus dijaga dalam kondisi asam karena pada larutan analit yang bersifat basa, $Fe(III)$ dari indikator dapat mengendap sebagai $Fe(OH)_3$. Akibatnya, perubahan warna saat titik ekuivalen tercapai tidak dapat diamati. Jika kondisi analit adalah basa atau netral maka sebaiknya titrasi dilakukan dengan metode Fayans atau Mohr.

b. Metode Fayans

Metode Fayans didasarkan pada sifat serapan larutan koloid. Metode ini pertama kali dikemukakan oleh K. Fayans pada tahun 1923-1930. Titik akhir titrasi metode ini ditentukan dengan menggunakan indikator adsorpsi, yaitu suatu zat yang dapat diserap oleh permukaan endapan dan menyebabkan perubahan warna. Indikator adsorpsi yang biasa dipakai pada metode Fayans adalah berupa asam atau basa lemah organik seperti fluoresein, diklorofluoresein, dan eosin (tetrabromofluoresein). Indikator fluoresein (untuk mempermudah dituliskan sebagai HFl), misalnya, merupakan asam lemah (anionik) yang akan mengion dalam larutannya.



Ion Fl^- ini akan tertarik (teradsorp) oleh muatan positif partikel-partikel yang dihasilkan segera setelah titik ekuivalen tercapai. Adsorpsi pada permukaan ini menyebabkan perubahan warna indikator yang sekaligus menjadi indikasi tercapainya titik akhir titrasi. Karena adsorpsi ini terjadi pada permukaan endapan, maka luas permukaan endapan yang terbentuk diharapkan seluas mungkin. Hal ini dapat dicapai apabila endapan yang terbentuk berupa partikel-partikel kecil. Ukuran partikel yang kecil akan memberikan luas area yang lebih lebar dibandingkan partikel yang besar.

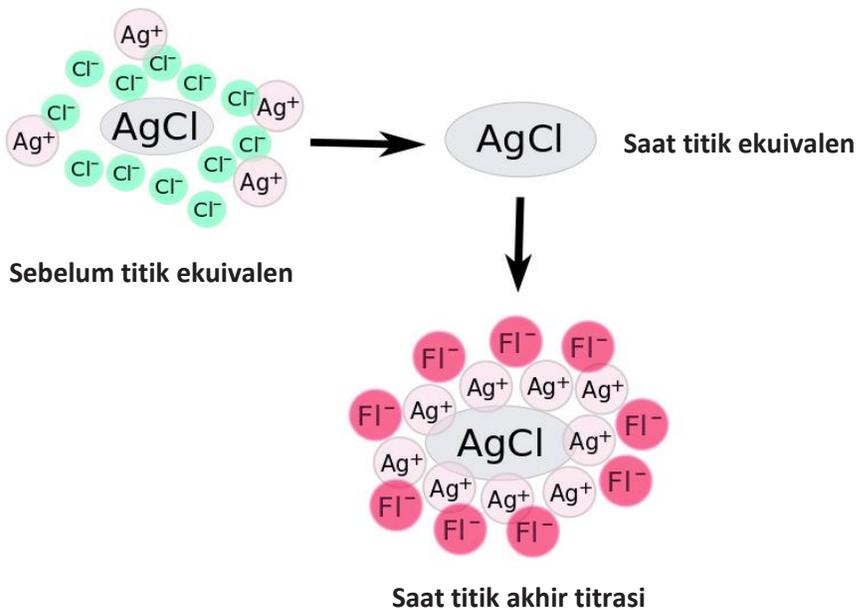
Larutan fluoresein memiliki warna kuning kehijauan, tetapi akan berubah menjadi merah muda ketika teradsorb pada permukaan AgCl. Pada reaksi kesetimbangan pengionan HFl terlihat bahwa konsentrasi $F1^-$ dipengaruhi oleh pH, sehingga pH selama reaksi harus terkontrol. Pada pH rendah reaksi cenderung bergeser ke kiri sehingga konsentrasi $F1^-$ semakin kecil. Apabila $F1^-$ terlalu kecil, perubahan warna akan kurang jelas sehingga menghambat pengamatan terhadap titik akhir titrasi. Pada pH rendah dapat digunakan indikator adsorpsi yang bersifat basa lemah (kationik).

Zat indikator lainnya yaitu eosin dapat digunakan pada titrasi terhadap Br^- , I^- , dan SCN^- . Namun, eosin tidak dapat digunakan untuk titrasi Cl^- karena anion eosin mengikat AgCl lebih kuat daripada Cl^- . Eosin dapat terikat pada kristal AgCl meskipun partikel-partikel belum bermuatan positif.

Proses titrasi dengan indikator adsorpsi pada titrasi Cl^- dengan Ag^+ dapat digambarkan sebagai berikut. Pada saat titrasi, Ag^+ ditambahkan dari buret ke dalam titrat yang mengandung Cl^- . Sebelum mencapai titik ekuivalen, Cl^- akan berada pada kondisi berlebih sehingga beberapa Cl^- akan teradsorb secara selektif pada permukaan AgCl yang telah terbentuk. Adsorpsi ini menyebabkan partikel AgCl bermuatan negatif. Setelah titik ekuivalen tercapai, jumlah Ag^+ dalam larutan menjadi berlebih, sehingga terjadi adsorpsi Ag^+ pada permukaan AgCl dan menyebabkan muatan positif pada partikel endapan. Perubahan muatan dari negatif ke positif ini terjadi tepat pada titik ekuivalen. Karena indikator dalam larutan titrasi bermuatan negatif ($F1^-$), maka indikator akan teradsorpsi pada permukaan AgCl yang bermuatan positif. Penyerapan indikator ini menyebabkan perubahan warna. Indikator fluoresein berubah warna dari kuning kehijauan menjadi merah muda (Tabel 9.1). Mekanisme adsorpsinya ditunjukkan oleh Gambar 9.3.

Tabel 9.1. Indikator adsorpsi untuk metode Fayans dan analit (anion) yang dapat dititrasi

Indikator	Anion yang dititrasi	pH	Perubahan warna
Fluorescein	Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , OCN^- , CN^-	7 – 8	Kuning – merah
Diklorofluoresein	Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , OCN^- , CN^-	4 – 8	Kuning kehijauan – merah muda
Eosin	Br^- , I^- , CNS^-	2 – 8	Merah muda - merah



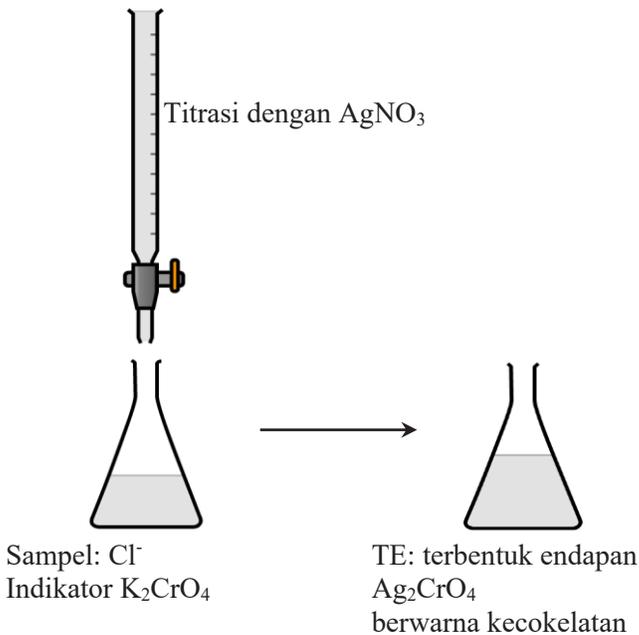
Gambar 9.3. Diagram proses adsorpsi pada titrasi argentometri dengan metode Fayans. FI^- : indikator fluorescein. Warna hanya ilustrasi.

Pada semua metode titrasi argentometri, sinar berintensitas tinggi seperti sinar matahari harus dihindari, terutama jika menggunakan indikator adsorpsi. Sinar akan mendekomposisi garam-garam perak dan indikator adsorpsi biasanya sensitif terhadap cahaya.

c. Metode Mohr

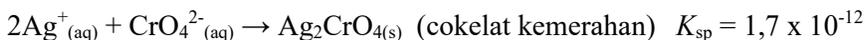
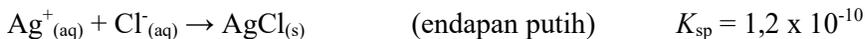
Metode ini pertama kali dikemukakan oleh Mohr pada tahun 1856. Metode ini umumnya diterapkan sebagai titrasi langsung dengan larutan standar AgNO_3 dan indikator K_2CrO_4 . AgNO_3 merupakan zat standar primer sehingga tidak perlu dilakukan standarisasi. Titik akhir titrasi diamati dengan terbentuknya endapan Ag_2CrO_4 yang berwarna merah kecokelatan.

Contoh: penentuan konsentrasi ion klorida (Cl^-) dalam suatu larutan.



Gambar 9.4. Diagram titrasi penentuan Cl^- dengan metode Mohr

Selama titrasi, endapan putih perak klorida (AgCl) akan terbentuk. Setelah semua ion klorida mengendap maka kelebihan ion Ag^+ dari titran akan bereaksi dengan indikator kalium kromat membentuk endapan cokelat kemerahan Ag_2CrO_4 . Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Penerapan metode ini melalui titrasi langsung terbatas pada penentuan ion klorida (Cl^-), ion sianida (CN^-), dan ion bromida (Br^-). Namun, metode Mohr ini dapat juga diterapkan untuk penentuan garam perak (misal AgNO_3) melalui titrasi balik, yaitu larutan analit direaksikan terlebih dahulu dengan larutan garam NaCl berlebih. Cl^- sisa dapat ditentukan melalui titrasi Mohr.

Titrasi dengan metode Mohr harus dilakukan pada kondisi netral yaitu pada kisaran pH 6,5-10. Pada pH kurang dari 6,5 ion kromat akan terprotonasi menjadi asam kromat yang selanjutnya berubah menjadi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sehingga banyaknya ion kromat dalam larutan akan berkurang dan harga $K_{\text{sp}} \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ tidak akan terlampaui. Akibatnya, titik akhir titrasi sulit diamati.



Pada pH yang terlalu basa (di atas 10), endapan AgOH yang berwarna cokelat dapat terbentuk ($K_{\text{sp}} = 2,3 \times 10^{-8}$) sehingga titrasi memerlukan lebih banyak AgNO_3 dibandingkan seharusnya. Hal ini juga dapat menghalangi pengamatan terhadap titik akhir titrasi. Penambahan garam kalsium karbonat (CaCO_3) murni dapat dilakukan untuk mengatasi larutan yang terlalu asam.



Konsentrasi ion perak pada titik ekuivalen dapat ditentukan dari harga K_{sp} AgCl yaitu:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}} \text{AgCl}} = \sqrt{1,78 \times 10^{-10}} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Pembentukan endapan Ag_2CrO_4 diharapkan tepat pada titik ekuivalen, sehingga kesetimbangan pada kedua reaksi di atas ($\text{Ag}^+ - \text{AgCl}$ dan $\text{Ag}^+ - \text{Ag}_2\text{CrO}_4$) harus berlangsung secara simultan. Apabila $[\text{Ag}^+]$ di atas

diterapkan pada K_{sp} Ag_2CrO_4 , maka $[CrO_4^{2-}]$ yang diperlukan untuk menginisiasi pembentukan endapan perak kromat adalah

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{sp} Ag_2CrO_4}{[Ag^+]^2} = \frac{1,29 \times 10^{-12}}{(1,33 \times 10^{-5})^2} = 7,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

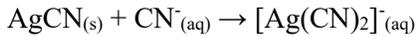
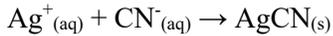
Jadi, endapan Ag_2CrO_4 dapat terbentuk apabila konsentrasi ion kromat $7,2 \times 10^{-3} \text{ M}$. Namun, apabila ion kromat sejumlah tersebut ditambahkan ke dalam larutan akan menyebabkan terbentuknya warna kuning pada larutan analit. Akibatnya, warna merah kecokelatan dari Ag_2CrO_4 akan sulit diamati, sehingga seringkali digunakan konsentrasi yang lebih kecil. Sebagai konsekuensinya, semakin banyak ion Ag^+ yang dibutuhkan agar terbentuk endapan Ag_2CrO_4 pada titik akhir titrasi. Hal lain yang dapat mengganggu pengamatan terhadap titik akhir titrasi adalah tidak mudahnya mengamati warna kuning Ag_2CrO_4 diantara warna putih $AgCl$ yang begitu banyak. Hal ini akan mendorong semakin besarnya jumlah Ag_2CrO_4 yang terbentuk. Dua hal tersebut akan mempengaruhi keakuratan dan ketepatan hasil analisis karena menyebabkan kelebihan penggunaan titran $AgNO_3$. Untuk mengatasinya, ada dua hal yang dapat dilakukan: 1) koreksi dengan titrasi blanko, 2) standarisasi larutan $AgNO_3$ dengan $NaCl$ murni dengan metode Mohr.

Titrasi blanko dapat dilakukan dengan cara menitrasi suspensi $CaCO_3$ yang bebas ion Cl^- dengan volume dan indikator sebanyak yang digunakan dalam titrasi sebenarnya. Banyaknya larutan $AgNO_3$ yang diperlukan digunakan untuk mengoreksi banyaknya $AgNO_3$ yang diperlukan untuk titrasi sebenarnya.

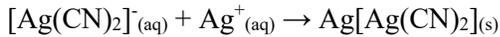
Keterbatasan-keterbatasan pada metode Mohr menyebabkan metode ini tidak sebaik metode Volhard dan Fayans.

d. Metode Leibig

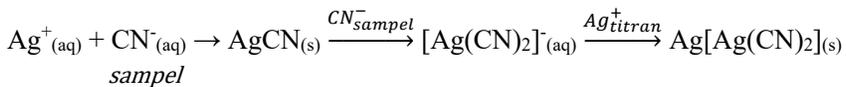
Metode Leibig digunakan untuk menentukan kadar ion sianida (CN^-) dalam suatu sampel yang mengandung garam sianida. Metode ini diperkenalkan oleh Justus Leibig pada 1850an. Apabila suatu larutan yang mengandung ion sianida dititrasi dengan larutan standar $AgNO_3$, mula-mula di dalam larutan akan terbentuk endapan putih garam $AgCN$. Endapan ini akan segera larut karena adanya ion sianida yang berlebih dan membentuk ion kompleks yang relatif stabil.



Setelah semua ion sianida berreaksi, penambahan sedikit AgNO_3 akan menghasilkan garam kompleks argentum disianoargentat(I) yang berupa endapan putih yang permanen.



Jadi, titik akhir titrasi untuk metode Liebig ditandai dengan terbentuknya endapan putih permanen dari kompleks $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Reaksi-reaksi yang terjadi selama titrasi Liebig dapat diringkas sebagai berikut.



Contoh soal:

Sebuah koin perak dengan berat 0,5013 g mengandung 90%b/b perak. Kandungan perak (Ag) tersebut dianalisis dengan metode Volhard. Hitunglah berapa molaritas larutan KSCN yang diperlukan untuk menentukan kadar perak dalam sampel koin tersebut, jika volume larutan KSCN yg dibutuhkan untuk mencapai titik akhir titrasi adalah 41,85 ml.

Jawab:

$$\text{Massa Ag} = \frac{90}{100} \times 0,5013 \text{ g} = 0,45117 \text{ g}$$

$$\text{Mol Ag} = \frac{0,45117 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 0,004177 \text{ mol} = 4,177 \text{ mmol}$$



$$\text{Mol Ag} = \text{mol SCN}^-$$

$$4,177 \text{ mmol} = 50 \text{ ml} \times C_{\text{SCN}^-}$$

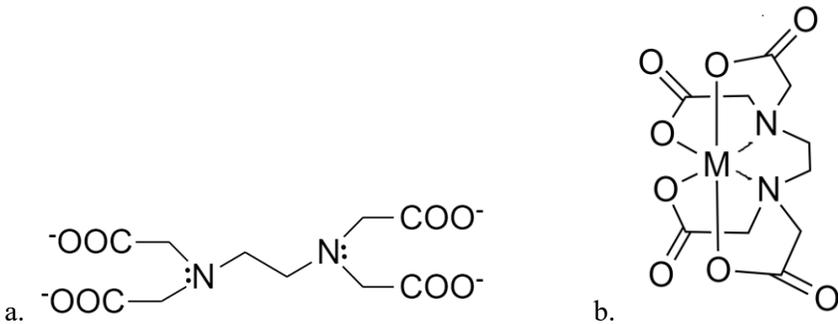
$$C_{\text{SCN}^-} = \frac{4,177 \text{ mmol}}{41,85 \text{ mL}} = 0,0983 \text{ M}$$

2. TITRASI KOMPLEKSOMETRI

Titration kompleksometri melibatkan reaksi pembentukan senyawa/ion kompleks antara titran dan analit. Titrasi ini pertama kali dikembangkan

oleh Justus Liebig pada 1950an untuk penentuan Cl^- dengan Hg^{2+} sebagai titran dan CN^- dengan menggunakan Ag^+ sebagai titran (lihat titrasi argentometri metode Liebig). Titrasi kompleksometri semakin berkembang dengan penggunaan ligan-ligan multidentat, salah satunya adalah asam etilendiamintetraasetat yang biasa disingkat EDTA (*Ethylendiamintetraacetic acid*).

EDTA adalah suatu asam aminokarboksilat yang merupakan asam Lewis. EDTA dapat menyediakan 6 pasangan elektron untuk berikatan, yaitu 4 pasang dari gugus karboksilat dan 2 pasang dari gugus amino (Gambar 9.5).



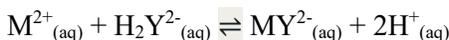
Gambar 9.5. a) struktur EDTA, b) suatu kompleks M-EDTA dengan enam bilangan koordinasi (M: logam)

Pada kondisi terprotonasi EDTA berupa asam lemah heksaprotik H_6Y^{2+} dengan harga K_a (pada 25°C) sebagai berikut.

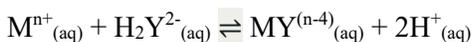
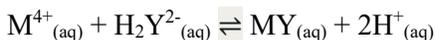
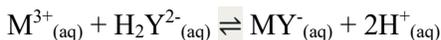
$$\begin{aligned}
 pK_{a1} &= 0,0 & pK_{a2} &= 1,5 & pK_{a3} &= 2,0 & pK_{a4} &= 2,68 \\
 pK_{a5} &= 6,11 & pK_{a6} &= 10,17
 \end{aligned}$$

$pK_{a1} - K_{a4}$ adalah nilai K_a untuk proton dari karbonil dan dua K_a terakhir adalah dari proton ammonium. Berdasarkan harga-harga K_a tersebut, Y^{4-} menjadi dominan pada pH di atas 10,17 dan pada pH di atas 12, Y^{4-} menjadi satu-satunya spesi yang dominan.

EDTA (H₄Y) dapat berupa garam dinatrium Na₂H₂Y, dalam larutannya berupa H₂Y²⁻ yang bereaksi dengan ion logam membentuk kompleks yang kuat dengan perbandingan 1:1. Pembentukan kompleks logam-EDTA dapat digambarkan pada reaksi antara ion logam M²⁺ dan EDTA (H₂Y²⁻),



Untuk kation lain adalah sebagai berikut,

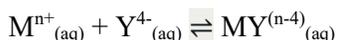


Pada reaksi-reaksi ini, satu mol ion logam bereaksi dengan satu mol EDTA membentuk ion/senyawa kompleks dan dua mol ion H⁺. Reaksi tersebut juga menunjukkan bahwa disosiasi kompleks dipengaruhi oleh pH larutan, sehingga pengaturan pH pada titrasi kompleksometri dengan EDTA sangat penting. Tabel 9.2 menyajikan pH minimum kompleks EDTA dengan beberapa ion logam. Pada Tabel tersebut dapat dilihat bahwa untuk ion logam bermuatan +2 cenderung membentuk kompleks yang stabil pada pH basa atau sedikit asam. Ion logam dengan muatan +3 atau +4 membentuk kompleks pada pH yang lebih rendah.

Tabel 9.2. pH pembentukan kompleks logam-EDTA

pH	Ion logam
1 – 3	Fe ³⁺ , Bi ³⁺ , Zr ⁴⁺
4 – 6	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , Al ³⁺
8 – 10	Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺

Stabilitas kompleks dinyatakan dengan konstanta pembentukan kompleks, untuk kompleks Mⁿ⁺ dan EDTA (Y⁴⁻),



$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

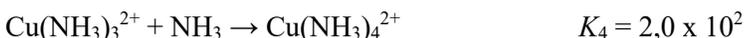
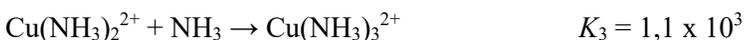
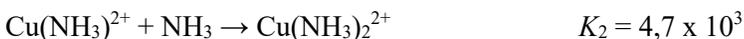
Reaksi tersebut hanya memperhitungkan EDTA yang terionisasi sempurna (Y^{4-}). Pada pH rendah akan terdapat spesies lain, HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , bahkan H_4Y . Konstanta pembentukan kompleks logam-EDTA cukup besar (Tabel 9.3) yang menandakan reaksi bergerak ke arah pembentukan produk.

Tabel 9.3. Konstanta pembentukan kompleks logam-EDTA sebagai log K_f ($i=0,1$ pada 20°C)

Mg^{2+}	8,7	Cd^{2+}	16,6	Fe^{3+}	25,1
Ca^{2+}	10,7	Pb^{2+}	18,0	Cr^{3+}	24,0
Co^{2+}	16,3	Ba^{2+}	7,8	Ag^+	7,3
Cu^{2+}	18,8	Al^{3+}	16,3	Na^+	1,7

Larutan standar EDTA dapat dibuat dari garamnya, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Larutan ini dapat langsung digunakan, namun untuk hasil yang lebih akurat standarisasi dapat dilakukan dengan menitrasi dengan larutan standar primer CaCO_3 .

Titration kompleksometri umumnya menggunakan ligan multidentat bukan unidentat, karena kompleks dengan ligan unidentat pembentukannya terjadi secara bertingkat sehingga perubahan pada saat titik ekuivalen sulit diamati. Beberapa ligan unidentat dapat membentuk kompleks dengan tetapan kesetimbangan yang besar, namun secara analitik tidak dapat diterapkan dalam titration kompleksometri. Misalnya pada reaksi tembaga dengan ammonia,



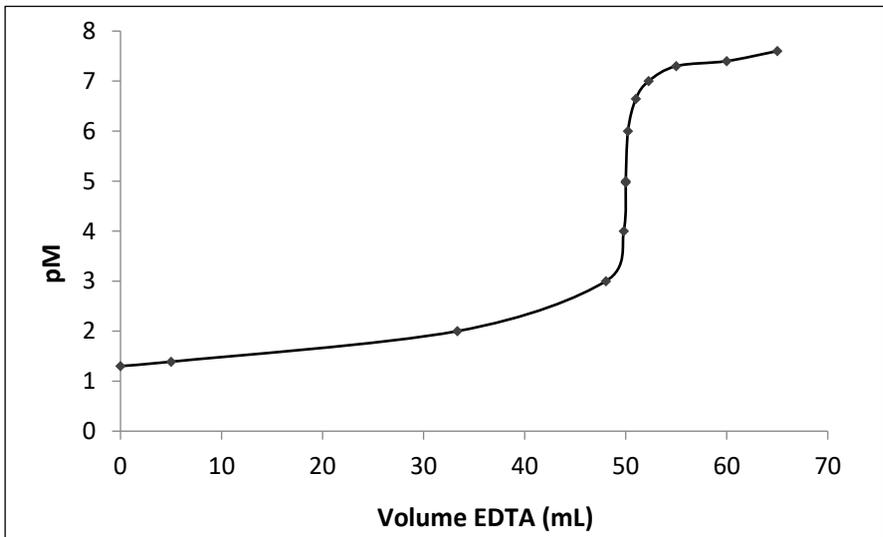
Dari reaksi-reaksi ini, maka tetapan pembentukan kompleksnya



Nilai K_f untuk kompleks ini cukup besar, namun tidak dapat dijadikan dasar untuk analisis titrasi secara kuantitatif. Hal ini disebabkan karena pembentukan kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ berlangsung secara bertingkat. Pada proses pembentukannya, sebelum reaksi pertama (pembentukan $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$) selesai, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ sudah mulai terbentuk. Hal yang sama juga terjadi pada reaksi lanjutannya. Dengan demikian, perubahan yang tajam pada kurva titrasi tidak terlihat. Hal ini berbeda dengan pembentukan kompleks dengan ligan polidentat yang pembentukan kompleksnya hanya terjadi dalam satu tingkat.

a. Kurva Titrasi Kompleksometri

Kurva titrasi kompleksometri merupakan plot pM dan volume larutan EDTA yang ditambahkan (Gambar 9.6). pM adalah logaritma negatif konsentrasi ion logam bebas, $\text{pM} = -\log [\text{M}^{n+}]$. Sebagaimana pada kurva titrasi asam-basa, titik ekuivalen titrasi berada pada titik infleksi/pembengkokan kurva yaitu saat pM mengalami kenaikan secara drastis terhadap volume larutan EDTA.

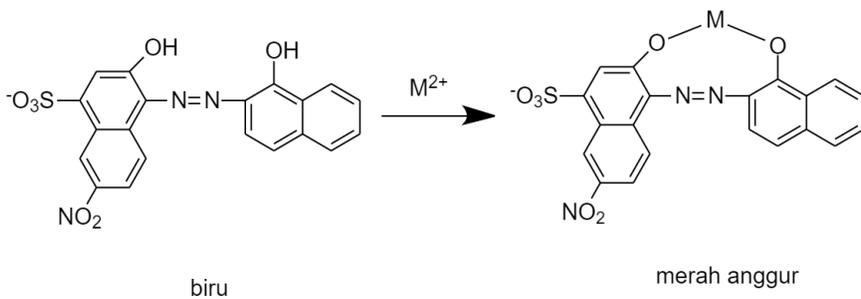


Gambar 9.6. Kurva titrasi kompleksometri untuk 50 mL M^{2+} 0,05 M dengan EDTA 0,05 M pada pH tertentu.

b. Indikator Titrasi Kompleksometri

Indikator yang digunakan dalam titrasi kompleksometri adalah zat warna organik yang dapat membentuk kompleks yang cukup stabil dengan ion logam. Indikator jenis ini disebut indikator metalokromik. Kompleks logam-indikator harus memberikan warna yang berbeda dengan indikator sebelum terkomplekskan guna memudahkan deteksi titik akhir titrasi. Selain itu, konstanta pembentukan kompleks logam-indikator juga harus lebih rendah daripada konstanta pembentukan logam dan ligan utamanya (misal EDTA).

Misalnya, penggunaan indikator Eriochrome Black T (EBT) pada titrasi Ca^{2+} dengan EDTA. Sebelum titrasi, indikator EBT ditambahkan ke dalam larutan Ca^{2+} , sehingga terbentuk kompleks Ca-EBT yang berwarna merah anggur (Gambar 8.8). Selama titrasi, EDTA (tak berwarna) akan bereaksi dengan Ca^{2+} dan menarik Ca^{2+} yang terikat oleh EBT, karena K_f kompleks Ca-EDTA lebih besar dari Ca-EBT. Setelah semua Ca^{2+} terikat oleh EDTA, larutan berubah warna menjadi biru (warna asal EBT) karena EBT tidak lagi mengikat Ca^{2+} . Perubahan warna inilah yang digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi.



Gambar 9.7. Reaksi kation bervalensi 2 (M^{2+}) dengan Eriochrome Black T (EBT). Terjadi perubahan warna dari biru (EBT) menjadi merah anggur (kompleks M-EBT)

Akurasi titik akhir titrasi tergantung pada kekuatan kompleks logam-indikator dan logam-ligan. Apabila kompleks logam-indikator terlalu kuat, maka perubahan warna akan terdeteksi setelah titik ekuivalen. Dan sebaliknya, apabila kompleks logam-indikator terlalu lemah, maka perubahan warna terjadi sebelum titik ekuivalen. Sebagian besar indikator metalokromik adalah asam atau basa lemah, sehingga perubahannya dipengaruhi oleh pH (Tabel 9.4).

Tabel 9.4. Beberapa contoh indikator metalokromik.

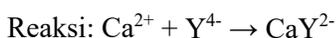
Indikator	pH	Logam analit
Calmagite	9 – 11	Ba, Ca, Mg, Zn
Eriochrome Black T	7,5 – 10,5	Ba, Ca, Mg, Zn
Eriochrome blue black R	8 – 12	Ca, Mg, Zn, Cu
Murexide	6 – 13	Ca, Ni, Cu, Co
Asam salisilat	2 – 3	Fe

*Perubahan warna yang terjadi pada titik ekuivalen dapat berbeda pada kondisi pH yang berbeda dan juga untuk logam yang berbeda.

Contoh soal

Kadar kalsium karbonat pada cangkang telur akan ditentukan dengan titrasi kompleksometri. Sebanyak 5,7260 g cangkang telur yang telah dikeringkan dilarutkan dalam 25 mL larutan HCl 6,00 M. Bagian yang tak larut dipisahkan melalui penyaringan dan filtrat hasil penyaringan diencerkan sehingga volumenya 250 mL. Sebanyak 10 mL hasil pengenceran dititrasi dengan larutan EDTA 0,0502 M pada pH 10. Jika titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan 39,88 mL EDTA, berapakah kadar kalsium karbonat dalam sampel cangkang telur (%b/b).

Jawab:



$$\text{mol EDTA (Y}^{4-}\text{)} = 0,0502 \times 39,88 = 2,0 \text{ mmol}$$

$\text{mol CaCO}_3 = \text{mol Ca}^{2+} = \text{mol EDTA} = 2,0 \text{ mmol}$

$\text{massa CaCO}_3 = 2,0 \text{ mmol} \times 100 \text{ mg/mmol} = 200 \text{ mg}$ (dalam 10 mL)

$\text{massa CaCO}_3 = \frac{250 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times 200 \text{ mg} = 5000 \text{ mg}$ (dalam 250 mL)

$\text{Persen berat CaCO}_3 = \frac{5000 \text{ mg}}{5726 \text{ mg}} \times 100\% = 87,32\%$

3. RANGKUMAN

Pada bab ini telah dibahas titrasi pengendapan dengan menggunakan larutan garam perak nitrat sebagai pereaksinya, atau dikenal dengan titrasi argentometri. Titrasi argentometri ini dapat dibedakan menjadi empat metode yaitu: metode Volhard, Fajans, Mohr, dan Leibig. Keempat metode ini berbeda pada indikator yang digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi. Selain itu, dibahas pula titrasi kompleksometri, khususnya yang menggunakan larutan EDTA sebagai pereaksinya. EDTA bereaksi dengan ion logam membentuk kompleks yang kuat dengan perbandingan 1:1, sehingga dapat diterapkan untuk analisis titrasi secara kuantitatif.

SOAL FORMATIF

1. Jelaskanlah perbedaan metode-metode dalam titrasi argentometri.
2. Berapa mililiter larutan EDTA 0,05 M yang dibutuhkan untuk bereaksi dengan 50 mL larutan Ca^{2+} 0,01 M? dan berapa mililiter pula yang dibutuhkan apabila direaksikan dengan larutan Al^{3+} 0,01 M sebanyak 50 mL?
3. Sebanyak 300 mg garam KI dilarutkan dalam akuades sehingga volume larutan 100 mL. Larutan tersebut kemudian diambil sebanyak 25 mL dengan pipet volume, dipindahkan ke erlenmeyer dan direaksikan dengan 50 mL larutan AgNO_3 0,02 M. Setelah bereaksi sempurna, kelebihan Ag^+ dapat dititrasi dengan 3,52 mL larutan KCNS 0,18 M dengan indikator Fe^{3+} . Hitunglah persen berat kemurnian garam KI dimaksud.
4. Suatu sampel yang diketahui hanya mengandung NaCl dan KBr dilarutkan dalam 50 mL akuades dan dititrasi dengan metode Mohr.

Titration requires 40,22 mL of standard AgNO_3 0,0989 M to reach the end point of titration Ag_2CrO_4 . Meanwhile, the end point of titration for blank titration requires 0,69 mL of titrant. If the mass of the sample is 0,3075 g, what are the concentrations of NaCl and KBr (%b/b).

5. To determine the concentration of CaCO_3 and MgCO_3 in a sample of water, 100 mL of sample is taken and filtered, then divided into two equal parts. One part is titrated with EDTA 0,0102 M in an ammonia buffer solution pH 10. At this titration, the end point is reached after adding EDTA 8,38 mL. The second part is added with NaOH so that all Mg precipitates as $\text{Mg}(\text{OH})_2$, then titrated with EDTA of the same concentration. At this titration, the end point is reached at a volume of EDTA 5,25 mL. Calculate the concentration of CaCO_3 and MgCO_3 in the sample of water?
6. A sample is known to contain bismuth and tin, dissolved in nitric acid and then digested with aqua regia in a 250 mL beaker. A 50 mL portion of the resulting solution is taken and titrated with EDTA 0,01024 M at pH 1,5 to determine the amount of bismuth. After the end point is reached, the pH of the solution is raised to 5. Under these conditions, titration with EDTA of the same concentration is performed to determine tin and the end point is reached after adding 20,24 mL EDTA. If the mass of the sample is 0,4024 g, calculate the percentage of bismuth and tin in the sample analyzed.

DAFTAR PUSTAKA

- Harris, D. C. 1998. *Quantitative Chemical Analysis*. Fifth edition. New York: W. H. Freeman and Company.
- Harjadi, W. 1986. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Gramedia.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.

Mursyidi, A. dan Rohman A. (Ed). *Pengantar Kimia Farmasi Analisis Volumetri dan Gravimetri*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.

Pursitasari, I. D. 2017. *Kimia Analitik Dasar dengan Strategi Problem Solving dan Open-ended Experiment*. Bandung: Penerbit Alfabeta.

BAB X

GRAVIMETRI

Bab ini membahas tentang analisis gravimetri, yang merupakan metode analisis kuantitatif tertua. Metode yang dibahas meliputi gravimetri pengendapan dan penguapan, serta elektrogravimetri.

Sub-Capaian Pembelajaran Mata Kuliah

Setelah menyelesaikan Bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan dan menerapkan prinsip-prinsip dasar gravimetri
2. Membedakan metode gravimetri pengendapan, penguapan, dan elektrogravimetri
3. Menghitung dan menganalisis data-data hasil analisis gravimetri serta menyimpulkan hasilnya.

Gravimetri adalah metode analisis kuantitatif yang didasarkan pada pengukuran massa atau perubahan masa. Massa atau perubahan massa diukur melalui penimbangan hasil reaksi setelah analit direaksikan dengan reagen tertentu. Hasil reaksi tersebut dapat berupa suatu gas, suatu endapan, atau dapat pula berupa sisa bahan yang tak bereaksi. Proses untuk memperoleh hasil reaksi tersebut memunculkan metode-metode gravimetri yang berbeda-beda, yaitu metode pengendapan, metode penguapan atau evolusi, dan elektrogravimetri.

Pada metode pengendapan, analit direaksikan dengan reagen pengendap sehingga menghasilkan suatu endapan dan endapan inilah yang ditimbang dalam bentuk sempurna mungkin. Analit dapat berupa kation maupun anion dan zat pengendap dapat berupa zat organik maupun anorganik. Apabila endapan diperoleh melalui proses elektrokimia, maka metodenya disebut dengan elektrogravimetri.

Pada metode penguapan, analit direaksikan sehingga melepaskan gas atau senyawa-senyawa volatil. Massa gas yang dihasilkan ini kemudian ditimbang secara langsung atau tidak langsung. Pada cara langsung, gas yang dihasilkan dilewatkan pada suatu adsorben kemudian ditimbang. Massa gas yang dihasilkan merupakan selisih massa adsorben setelah dilewati gas dan sebelum dilewati gas. Sedangkan pada cara tidak langsung, analit ditimbang setelah reaksi selesai. Massa gas yang dihasilkan merupakan selisih antara massa analit awal dan massa analit setelah reaksi.

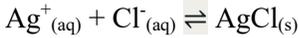
Selain proses analisis yang memerlukan waktu lama, perkembangan kimia analitik dan instrumentasi menyebabkan metode gravimetri ini menjadi berkurang penerapannya. Namun demikian, metode analisis kuantitatif tertua ini sampai sekarang masih menjadi salah satu metode analisis yang penting di laboratorium kimia. Gravimetri ini merupakan teknik analisis definitif yang perhitungannya hanya melibatkan satuan-satuan dasar SI seperti massa dan mol. Hasil dari suatu analisis dengan metode tertentu harus dapat dirunut atau divalidasi pada suatu teknik definitif yang biasanya melibatkan penggunaan suatu bahan referensi standar (SRM, *standard reference materials*).

1. METODE PENGENDAPAN

Gravimetri pengendapan didasarkan pada pembentukan endapan atau senyawa tak larut melalui penambahan reagen pengendap (*presipitant*) ke dalam larutan analit. Kebanyakan metode ini dikembangkan pada abad ke-19 sebagai cara untuk menganalisis hasil-hasil tambang. Cara-cara tersebut sampai sekarang masih dipakai sebagai metode analisis standar.

Beberapa hal penting dalam metode pengendapan ini adalah endapan yang terbentuk harus memiliki kelarutan yang rendah, kemurnian tinggi, dan komposisinya dapat diketahui secara akurat. Selain itu, endapan harus dapat dipisahkan dari larutannya dengan mudah.

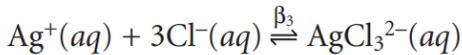
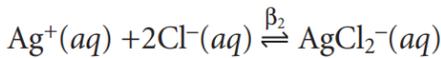
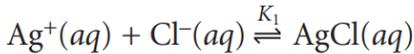
Untuk meminimalkan kelarutan, kontrol terhadap komposisi larutan selama proses pengendapan harus diperhatikan. Untuk itu, pengetahuan tentang kesetimbangan reaksi pembentukan endapan harus dikuasai. Sebagai contoh, Ag^+ dapat diendapkan sebagai AgCl dengan menambahkan Cl^- sebagai reagen pengendap.



Apabila hanya reaksi ini yang diperhatikan, maka kelarutan endapan S_{AgCl} adalah

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

Artinya untuk mendapatkan kelarutan yang kecil, Cl^- ditambahkan secara berlebih. Namun, faktanya penambahan Cl^- secara berlebih justru akan meningkatkan kelarutan $\text{AgCl}_{(s)}$. Penambahan Cl^- berlebih dapat menyebabkan pembentukan senyawa kompleks kloro yang larut.



Dengan demikian, kelarutan AgCl adalah jumlah dari semua bentuk Ag^+ yang larut.

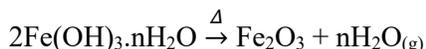
$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}(aq)] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}]$$

Parameter penting lain yang perlu diperhatikan adalah pH larutan. Misalnya pada endapan hidroksida $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Endapan ini akan lebih mudah larut pada pH rendah karena konsentrasi OH^- kecil.

Kadangkala, zat yang ditimbang pada suatu proses gravimetri berbeda dengan bentuk endapannya. Misalnya, pada analisis magnesium (Mg). Magnesium dapat diendapkan sebagai ammonium magnesium fosfat ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tetapi ditimbang sebagai magnesium pirofosfat ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) yang merupakan hasil pemijaran endapan ammonium magnesium fosfat (Tabel 10.1).

Endapan yang dihasilkan harus memiliki kemurnian yang tinggi, tidak mengandung zat-zat lain atau pengotor. Pengotor dapat muncul karena endapan berasal dari larutan analit yang dapat berisi berbagai macam zat. Adanya pengotor akan mengakibatkan massa endapan lebih besar dari semestinya sehingga menimbulkan kesalahan positif. Endapan yang murni dapat diusahakan selama proses pengendapan maupun setelahnya.

Endapan yang dihasilkan juga harus memiliki komposisi yang tertentu dan tetap. Misalnya, penentuan Fe^{3+} dengan mengendapkannya sebagai $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Hidroksida ini memiliki komposisi tertentu dan tetap. Namun, endapan yang terbentuk merupakan hidroksida berair dengan jumlah H_2O -nya tidak tentu, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Untuk itu, endapan tersebut perlu dipanaskan pada suhu tinggi terlebih dahulu sehingga terbentuk endapan dengan komposisi yang tetap yaitu Fe_2O_3 .



Secara umum proses gravimetri pengendapan adalah sebagai berikut.

1. Melarutkan analit
2. Mengatur kondisi larutan, misalnya pH, temperatur.
3. Membentuk endapan, menumbuhkan kristal-kristal endapan (*aging*)
4. Menyaring dan mencuci endapan
5. Mengeringkan atau memanaskan endapan pada suhu tertentu untuk mendapatkan endapan kering dengan komposisi tertentu dan tetap, serta untuk menghilangkan kertas saring
6. Mendinginkan lalu menimbang endapan

Setelah endapan terbentuk sempurna, langkah selanjutnya adalah memisahkan endapan dari larutan dengan cara penyaringan. Penyaringan dapat dilakukan dengan kertas saring atau *filtering crucible*. Kertas saring selulosa dapat dibedakan berdasarkan kecepatan penyaringannya, dan kandungan abu setelah pembakaran. Kecepatan penyaringan dipengaruhi oleh ukuran pori kertas yang akan menentukan ukuran partikel yang dapat ditahan. Pemilihan kecepatan penyaringan ini penting. Jika penyaringan terlalu cepat endapan dapat melewati kertas saring sehingga mengurangi jumlah endapan yang terbentuk. Sedangkan penyaringan yang terlalu lambat akan menyumbat pori-pori kertas saring.

Kertas saring bersifat higroskopis sehingga untuk mengeringkannya tidak mudah. Oleh karena itu, pada analisis kuantitatif kertas saring dihilangkan sebelum penimbangan dengan cara membakar. Setelah pembakaran, abu sisa pembakaran dapat berkontribusi terhadap kesalahan penentuan massa akhir endapan. Oleh karena itu, untuk keperluan analisis kuantitatif, kertas saring yang digunakan harus rendah kandungan abunya, biasanya kurang

dari 0,01% b/b. Kertas saring rendah abu ini dibuat dengan mencuci kertas dengan campuran HCl dan HF untuk menghilangkan material anorganik. Sementara untuk keperluan kualitatif kadar abu maksimal biasanya 0,06% b/b.

Setelah memisahkan endapan dari larutan supernatant, endapan dikeringkan untuk menghilangkan residu dan zat-zat pengotor yang volatil. Metode dan temperatur pengeringan tergantung dari metode penyarangan dan sifat kimia endapannya. Temperatur 110 °C biasanya sudah cukup untuk menghilangkan air dan pengotor volatil. Untuk menjamin pengeringan yang sempurna, pengeringan dapat dilakukan beberapa kali sampai diperoleh massa endapan yang konstan.

Pada metode pengendapan, reagen pengendap atau pereaksi yang digunakan dalam proses pengendapan ion-ion anorganik dapat berupa pereaksi anorganik maupun organik (Tabel 10.1, 10.2, dan 10.3).

Tabel 10.1. Beberapa contoh kation anorganik dan reagen pengendap pada analisis gravimetri

Kation	Reagen	Endapan terbentuk	Endapan ditimbang
Ba ²⁺	(NH ₄) ₂ CrO ₄	BaCrO ₄	BaCrO ₄
	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Pb ²⁺	K ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	PbCrO ₄
	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	PbSO ₄	PbSO ₄
Ag ⁺	HCl + HNO ₃	AgCl	AgCl
	KI + HNO ₃	AgI	AgI
Hg ₂ ²⁺	HCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
Fe ³⁺	NH ₃	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
Al ³⁺	NH ₃ + NH ₄ Cl	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ atau CaO
As ³⁺	H ₂ S	As ₂ O ₃	As ₂ O ₃

Hg ²⁺	H ₂ S	HgS	HgS
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Pb ²⁺	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	PbSO ₄
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ MgPO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ ZnPO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇

Tabel 10.2. Beberapa contoh anion anorganik dan reagen pengendapnya pada analisis gravimetri

Anion	Reagen	Endapan terbentuk	Endapan ditimbang
CN ⁻	AgNO ₃	AgCN	AgCN
I ⁻	AgNO ₃	AgI	AgI
Br ⁻	AgNO ₃	AgBr	AgBr
Cl ⁻	AgNO ₃	AgCl	AgCl
ClO ₃ ⁻	AgNO ₃	AgCl	AgCl
SCN ⁻	SO ₂ /CuSO ₄	CuSCN	CuSCN
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	BaSO ₄	BaSO ₄

Reagen pengendap organik pada umumnya mempunyai massa molekul relatif yang besar, sehingga meskipun ion yang diendapkan sedikit, massa total endapan yang terbentuk relatif besar.

Tabel 10.3. Beberapa reagen pengendap organik dan contoh kation yang diendapkan*

Reagen	Kation	Endapan terbentuk	Endapan ditimbang
Dimetilglioksim	Ni ²⁺	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂
α-benzoinoksim (kupron)	Cu ²⁺	CuC ₁₄ H ₁₁ O ₂ N	CuC ₁₄ H ₁₁ O ₂ N

Kupferron Garam ammonium <i>N</i> -nitroso- <i>N</i> - fenilhidrosilamin	Fe ³⁺	Fe(C ₆ H ₅ N ₂ O ₂) ₃	Fe ₂ O ₃
1-nitroso-2-naftol	Co ²⁺	Co(C ₁₀ H ₆ O ₂ N) ₃	Co atau CoSO ₄
8-hidroksikuinolin (oksin)	Mg ²⁺	Mg(C ₆ H ₉ ON) ₂	Mg(C ₆ H ₉ ON) ₂

*kation yang dapat diendapkan oleh suatu reagen dapat lebih dari satu jenis, kontrol terhadap kondisi reaksi akan menentukan selektivitasnya

Perhitungan pada gravimetri dengan pengendapan dapat dilakukan dengan menerapkan prinsip ketetapan massa.

Contoh soal

Suatu sampel bijih mineral diketahui mengandung magnetite, Fe₃O₄. Sampel tersebut dianalisis dengan melarutkan 2,0019 g sampel dalam HCl pekat sehingga menghasilkan Fe²⁺ dan Fe³⁺. Selanjutnya, Fe²⁺ dioksidasi dengan penambahan HNO₃ agar semua ion besi menjadi Fe³⁺. Larutan yang dihasilkan kemudian diencerkan dengan air dan Fe³⁺ diendapkan sebagai Fe(OH)₃ dengan menambahkan NH₃. Setelah penyaringan dan pencucian, residu dipanaskan menghasilkan Fe₂O₃ murni sebanyak 0,8965 g. Hitunglah %b/b Fe₃O₄ dalam sampel.

Jawab:

Prinsip ketetapan massa: 3 x mol Fe₃O₄ = 2 x mol Fe₂O₃

$$3x \frac{\text{massa } Fe_3O_4}{BM \text{ } Fe_3O_4} = 2x \frac{\text{massa } Fe_2O_3}{BM \text{ } Fe_2O_3}$$

$$3x \frac{\text{massa } Fe_3O_4}{231,54 \text{ g/mol}} = 2x \frac{0,8965 \text{ g}}{159,69 \text{ g/mol}}$$

$$\text{massa } Fe_3O_4 = \frac{2 \times 0,8965 \text{ g} \times 231,54 \text{ g/mol}}{3 \times 159,69 \text{ g/mol}} = 0,8666 \text{ g}$$

$$\% \text{ b/b } Fe_3O_4 = \frac{\text{massa } Fe_3O_4}{\text{massa sampel}} = \frac{0,8666 \text{ g}}{2,0019 \text{ g}} \times 100\% = 43,29\%$$

Latihan Soal

1. Berapakah persentase unsur Fe dalam cuplikan endapan Fe_2O_3 yang mempunyai berat 0,1981 gram.
2. Analisis kadar fosfor dalam suatu sampel batuan fosfat dilakukan dengan mengendapkan fosfor sebagai $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Endapan kemudian dipijarkan sehingga menjadi $Mg_2P_2O_7$. Jika massa sampel 0,2560 g dan massa hasil pemijaran 0,1230 g, hitunglah persentase P_2O_5 dalam sampel batuan dimaksud.

2. GRAVIMETRI PENGUAPAN / EVOLUSI

Gravimetri penguapan dilakukan dengan mendekomposisi suatu sampel padatan secara termal atau secara kimia. Zat-zat volatil yang dilepaskan selama dekomposisi ditangkap, misalnya dengan suatu absorben, dan ditimbang untuk mendapatkan informasi kuantitatif. Cara lainnya adalah dengan menimbang residu hasil dekomposisi. Salah satu metode gravimetri penguapan adalah termogravimetri, yaitu massa sampel dimonitor secara kontinu selama pemanasan dengan menaikkan temperatur secara bertahap.

Pada gravimetri penguapan ini, zat hasil dekomposisi harus diketahui. Syarat ini tidak terlalu sulit apabila yang didekomposisi adalah senyawa organik, karena hasil penguapannya dapat dipastikan berupa gas-gas seperti CO_2 , H_2O , dan N_2 . Sementara untuk senyawa-senyawa anorganik, hasil penguapannya sangat tergantung pada temperatur dekomposisi yang digunakan.

Contoh penerapan gravimetri penguapan untuk analisis kuantitatif adalah penentuan kadar air dalam suatu sampel, penentuan karbon (C) dalam sampel baja atau campuran logam (*alloy*) lainnya, analisis elemental pada senyawa organik, penentuan padatan terlarut dalam air atau air limbah, dll.

Pada penentuan kadar air suatu sampel, misalnya air kristal dalam suatu senyawa terhidrasi, dapat dilakukan dengan memanaskan sampel pada

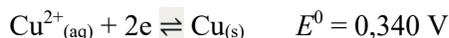
temperatur tertentu sehingga semua kandungan air menguap, kemudian residunya ditimbang. Massa air adalah selisih massa sampel mula-mula dan residu/sampel setelah pemanasan. Massa air dapat pula dihitung dengan menangkap uap air dengan suatu absorben yang diketahui massanya. Massa air dalam sampel adalah selisih massa absorben akhir dan awal. Absorben yang dapat digunakan untuk menyerap air misalnya kalsium klorida atau magnesium perklorat.

Penentuan karbon dalam suatu sampel campuran logam dapat dilakukan dengan mengkonversi karbon menjadi CO_2 . Ini dapat dilakukan melalui pemanasan sampel pada temperatur tertentu. CO_2 yang dihasilkan ditangkap dalam suatu absorben. Selisih massa absorben mula-mula dan setelah penyerapan merupakan massa CO_2 yang dihasilkan dan massa karbon atau kadarnya dalam sampel dapat dihitung.

3. ELEKTROGRAVIMETRI

Metode elektrogravimetri dilakukan dengan mengendapkan analit pada elektroda suatu sel elektrokimia. Sel elektrokimia ini terdiri dari dua elektroda, anoda dan katoda, dan sumber energi listrik (*power supply*). Katoda dihubungkan dengan kutub negatif dan anoda dihubungkan dengan kutub positif dari sumber listrik. Pengendapan logam terjadi di katoda karena logam mengalami reduksi, sedangkan pada anoda terjadi oksidasi.

Misalnya, analit Cu^{2+} diendapkan dengan mereduksinya menjadi Cu pada elektroda platinum (Pt). Metode ini disebut juga dengan elektrodeposisi.



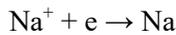
Massa elektroda Pt ditimbang baik sebelum maupun sesudah pengendapan. Selisih massa elektroda merupakan merupakan massa Cu yang kemudian dapat dikonversi menjadi konsentrasi Cu dalam larutan asalnya.

Proses elektrodeposisi mengikuti hukum Ohm dan hukum Faraday. Hukum Ohm menyatakan hubungan antara arus (I , ampere), voltase (V , volt), dan hambatan (R , ohm),

$$I = \frac{V}{R}$$

Sementara itu, hukum Faraday menyatakan, banyaknya zat yang dihasilkan pada suatu elektroda selama elektrolisis sebanding dengan banyaknya muatan listrik (Q , coulomb) yang melewati sel elektrolisis. Secara eksperimen diperoleh bahwa satu mol elektron memiliki muatan listrik sebesar 96.485 C. Nilai ini ditetapkan sebagai satu Faraday ($1 F = 96.485 C$).

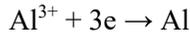
Banyaknya muatan listrik yang diperlukan dalam suatu proses elektrolisis dapat ditentukan dari banyaknya elektron yang terlibat dalam proses tersebut. Misalnya, 1 mol Na (23 g) dapat dihasilkan dari suatu proses elektrolisis Na^+ yang melibatkan 1 mol elektron atau setara dengan muatan listrik 96.485 C atau 1 F.



Elektrolisis Cl^- akan menghasilkan 1 mol Cl_2 dengan melibatkan 2 mol elektron atau setara dengan muatan listrik sebesar (2×96.485) C atau 2 F.



Satu mol Al dapat dihasilkan dari elektrolisis Al^{3+} yang membutuhkan 3 mol elektron (3×96.485) C = 3 F.



Banyak elektron yang melalui suatu sel dalam sebuah eksperimen dapat diketahui dengan menghitung arus (I , ampere) yang melewati sel selama waktu tertentu (t , detik).

$$mol\ elektron = Q \times \frac{1\ mol\ elektron}{96.485\ C}$$

$$\text{dengan } Q = I \times t$$

Contoh soal.

Berapakah massa logam Cu yang dapat diendapkan pada katoda dalam elektrolisis larutan $CuSO_4$ jika 0,10 A arus dilewatkan dalam sel selama 30 menit?

Jawab:

30 menit = 1800 s

Banyaknya muatan listrik, $Q = I \times t = 0,1 \text{ A} \times 1800 \text{ s} = 180 \text{ C}$

Reaksi di katoda: $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

sehingga pengendapan 1 mol Cu membutuhkan $2 \text{ F} = 2 \times 96.485 \text{ C} = 192.970 \text{ C}$

mol Cu yang mengendap, $\text{mol Cu} = \frac{180 \text{ C}}{192.970 \text{ C.mol}^{-1}} = 9,33 \times 10^{-4} \text{ mol}$

massa Cu = $9,33 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 63,54 \text{ g.mol}^{-1} = 5,93 \times 10^{-2} \text{ g}$

Prosedur umum untuk elektrogravimetri adalah menggunakan elektroda platina dan memberikan suatu potensial reduksi konstan yang cukup untuk mengendapkan logam. Untuk mengendapkan logam Cu dari larutannya seperti pada contoh soal, sel elektrokimia diberi potensial di atas harga E^0 . Untuk menjamin semua Cu^{2+} dalam larutan mengendap pada elektroda, diperlukan luas permukaan elektroda yang besar dan larutan diaduk untuk membawa Cu^{2+} ke permukaan elektroda.

Kelebihan metode elektrogravimetri adalah tidak perlu dilakukan penyaringan dan kodeposisi logam-logam lain dapat dihindari. Apabila suatu arus dilewatkan melalui suatu larutan yang mengandung dua atau lebih spesies elektroaktif, maka proses reduksi pada katoda akan berlangsung secara bertahap. Reduksi dimulai dari spesies dengan potensial reduksi yang lebih positif terlebih dahulu. Jadi, pendekatan ini efektif untuk memisahkan ion-ion logam dan juga untuk elektrodeposisi suatu spesies dengan kemurnian tinggi.

Catatan 7:

Michael Faraday (1791–1867)

Faraday adalah seorang ahli kimia dan fisika dari Inggris yang berkontribusi secara signifikan pada bidang elektromagnetik dan elektrokimia. Michael Faraday lahir di London, Inggris pada 22 september

1791. Dengan latar belakang keluarga yang kurang mampu, Faraday hanya mengenyam pendidikan formal dasar. Namun demikian, dia menjadi salah satu ilmuwan yang sangat berpengaruh dalam sejarah.

Selain hukum-hukum yang terkait dengan elektrolisis, penemuan penting lainnya adalah prinsip-prinsip yang mendasari induksi elektromagnetik dan diamagnetik. Temuannya tentang *electromagnetic rotary device* menjadikan dasar teknologi motor listrik. Faraday juga menemukan benzene, bentuk awal dari pembakar Bunsen, dan sistem bilangan oksidasi. Selain itu, dia juga yang mempopulerkan istilah-istilah anoda, katoda, elektroda, dan ion.

Ketika Faraday berumur 20 tahun, dia mengikuti kuliah yang disampaikan oleh seorang ahli kimia Inggris, Humphry Davy. Kemudian, Faraday melamar menjadi asistennya. Tidak hanya menjadi asistennya Humphry Davy, dia bahkan ditunjuk sebagai asisten kimia di Royal Institution. Pada 1847, dia menemukan sifat optik koloid emas yang berbeda dari logamnya (*bulk*). Koloid emas itulah yang di kemudian hari diketahui sebagai nanopartikel emas. Temuannya ini dianggap sebagai pengamatan pertama tentang efek ukuran quantum dan dianggap sebagai cikal bakal lahirnya nanosains.

Faraday meninggal pada usia 75 tahun, tepatnya pada tanggal 25 Agustus 1867. Nama Faraday digunakan untuk menyebut besaran SI untuk kapasitansi yaitu Farad.

(disarikan dari:

http://www.bbc.co.uk/history/historic_figures/faraday_michael.shtml dan https://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday)

4. RANGKUMAN

Gravimetri merupakan metode analisis kuantitatif tertua. Metode ini didasarkan pada pengukuran massa atau perubahan masa sampel setelah perlakuan tertentu. Ada beberapa perlakuan yang dapat dilakukan, diantaranya melalui pengendapan, penguapan, atau dengan bantuan energi listrik. Berdasarkan perlakuan-perlakuan tersebut, muncullah metode gravimetri pengendapan, penguapan atau evolusi, dan elektrogravimetri.

Gravimetri ini merupakan teknik analisis definitif yang perhitungannya hanya melibatkan satuan-satuan dasar SI seperti massa dan mol.

SOAL FORMATIF

1. Berapakah massa nikel yang mengendap pada katoda dalam elektrogravimetri larutan nikel(II) klorida dengan arus 0,25 A selama 10 jam?
2. Logam kuningan merupakan hasil pencampuran antara logam Cu, Zn, dan Pb. Suatu sampel kuningan sebanyak 300 mg dianalisis secara gravimetri sehingga diperoleh hasil berupa endapan ZnNH_4PO_4 212 mg dan PbSO_4 1,2 mg. Hitunglah persentase (%b/b) masing-masing logam penyusun kuningan.
3. Analisis kadar zat besi dalam tabelt suplemen makanan dilakukan dengan mengambil 20 tabelt dengan massa total 12,234 g. Setelah digerus, 1,532 g hasil gerusan dilarutkan dalam HNO_3 dan dipanaskan untuk mengubah semua besi menjadi Fe^{3+} . Selanjutnya, Fe^{3+} diendapkan sebagai $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ melalui penambahan NH_3 . Endapan dipijarkan sehingga diperoleh 0,141 g of Fe_2O_3 . Hitunglah berapa massa rata-rata $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pada setiap tablet.
4. Konsentrasi arsen dalam pestisida dapat ditentukan secara gravimetri dengan mengendapkannya sebagai $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$. Setelah dipijarkan, endapan berubah menjadi $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Jika 2,057 g sampel insektisida menghasilkan 192,1 mg $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, berapakah persentase (%b/b) arsen dalam sampel sebagai As_2O_3 .
5. Sebanyak 0,234 g suatu campuran logam (alloy) yang diketahui mengandung magnesium dilarutkan dalam suatu pelarut. Untuk mengetahui kadar magnesium dalam campuran tersebut, magnesium diendapkan secara kuantitatif sebagai magnesium oksinat, kemudian disaring, dikeringkan, dan ditimbang. Berat endapan yang diperoleh adalah 0,435 g. Hitunglah persentase magnesium dalam sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- Harjadi, W. 1986. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Gramedia.
- Harris, D. C. 1998. *Quantitative Chemical Analysis*. Fifth edition. New York: W. H. Freeman and Company.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
- Jeffery, G. H. 1989. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Fifth edition, Essex: Longmans Scientific & Technical.

INDEKS

A

aktivitas
 koefisien aktivitas · 14
akurasi · *See* ketelitian
alkalimetri · 99
amalgam · 137
amfiprotik · 20
amilum · 136, 139
analisis instrumental · *See* analisis
 modern
analisis klasik · 3
analisis konvensional · *See* analisis
 klasik
analisis kuantitatif · 4
analisis modern · 3
argentometri · 155
Arrhenius · 19
asam · 19
asidimetri · 99
aturan kelarutan · 52
autoindikator · 135

B

bagian per juta · 87
basa · 19
bikromatometri · *See* dikromatometri
bromatometri · 149

Brønsted · 20
buret · 79

C

Calmagite · 170

D

derajat ionisasi · 27, 29
Diklorofluoresein · 160
dikromatometri · 149
dissosiasi air · 14

E

EDTA · 165
ekuivalen · 79
elektrogravimetri · 182
Elektrolisis · 183
Eosin · 160
Eriochrome Black T · 169

F

Faraday · 183
Fayans · 158
Fluorescein · 160
Fresenius · 54

G

gravimetri · 174

H

Henderson-Hasselbalch · 38

hidrolisis · 40

higroskopis · 99

I

indikator · 82

 adsorpsi · 160

 asam-basa · 110

 metalokromik · 169

 redoks · 133

iodimetri · 142

iodometri · 139

Ion hidronium · 22

ion kompleks · 15

K

kapasitas buffer · 39

Karl Fischer · 151

kelarutan · 44

Kepekaan · 7

kesalahan titrasi · 82

Ketelitian · 7

Ketepatan · 7

Ketertiruan · 7

Keterulangan · 7

Kjeldahl · 118

kompleksometri · 165

konstanta kesetimbangan · 13

konstanta pembentukan · 16

kurva titrasi · 81, 102, 106

 kompleksometri · 168

 redoks · 129

L

larutan baku · *See* larutan standar

larutan standar · 81

Leibig · 163

Lewis · 21

ligan · 15

Lowry · 20

M

Michael Faraday · 184

Mohr · 161

molaritas · 86, 87

monoprotik · 24, 113

Murexide · 170

N

nikrom · 51

normalitas · 86, 87

O

Ohm · 182
oksidasi · 125

P

permanganometri · 144
persen berat · 86, 89
persen volume · 86
pirolusit · 147
poliprotik · 24, 113
potensial reduksi · 127
presisi · *See* kepekaan

R

reduksi · 125
reduktor
 Jones · 136
 Walden · 136

S

Selektivitas · 7
sensitivitas · *See* kepekaan
serimetri · 149
Sørensen · 29, 122
standar primer · 81

standar sekunder · 81
standarisasi · 81

T

teori asam-basa · 19
tetapan hasil kali kelarutan · 44
titik ekuivalen · 82
titran · 81
titrasi · 79
titrasi asam-basa · 83
titrasi balik · 84
titrasi kembali · *See* titrasi balik
titrasi langsung · 83
titrasi penetralan · *See* titrasi asam-
 basa
titrasi tidak langsung · 83
titrat · 81
trayek buffer · 39

U

uji nyala · 51

V

Volhard · 155
volumetri · 79



Mohammad Alauhdin lahir dan besar di Pekalongan, Jawa Tengah. Pendidikan formal diselesaikannya di kota kelahiran hingga jenjang SMA. Setelah itu, gelar Sarjana Sains (S.Si) diperolehnya dari Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada (2004). Magister Sains bidang ilmu kimia (M.Si) diselesaikan di Institut Teknologi Bandung pada tahun 2008 dan pendidikan strata 3 (Ph.D) diselesaikannya di School of Chemistry The University of Nottingham, Inggris pada tahun 2017. Sejak 2005 sampai sekarang (2020), beliau mengajar di Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang dengan mata kuliah pokok Kimia Analitik Dasar dan Kimia Analisis Instrumen. Selain mengajar, aktivitas riset dalam topik pengembangan dan validasi metode analisis, sintesis polimer dan nanopartikel logam serta aplikasinya juga dilakukan. Beliau dapat dihubungi melalui email m.alauhdin@mail.unnes.ac.id atau alauhdin99@gmail.com.

Buku ajar ini membahas teori-teori dasar kimia larutan seperti teori disosiasi elektrolit, konsep asam-basa dan pH, buffer, hidrolisis, serta kelarutan dan hasil kali kelarutan. Teori-teori dasar tersebut selanjutnya diterapkan dalam analisis kimia konvensional baik untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif. Analisis kualitatif yang dimaksud adalah analisis kation dan anion, sedangkan analisis kuantitatif meliputi analisis titrimetri dan gravimetri. Materi-materi tersebut biasanya diajarkan di Program Studi Kimia, Pendidikan Kimia, Farmasi, atau Diploma Analisis Kimia dengan nama mata kuliah yang mungkin berbeda-beda di setiap perguruan tinggi. Materi-materi dalam buku ini juga dapat diikuti siswa SMK Analisis Kimia maupun siswa SMA yang tertarik dengan ilmu kimia khususnya kimia analitik. Sebagai buku ajar, buku ini dilengkapi dengan contoh soal dan pembahasannya, latihan soal, serta soal tes formatif. Tautan untuk mendapatkan versi e-book dari buku ajar ini dapat dilihat di blog pribadi, <https://alasains.wordpress.com/>.



Appti
Asosiasi Perguruan Tinggi Indonesia



Hak Cipta © pada Penulis dan dilindungi Undang-Undang Penerbitan.
Hak Penerbitan pada Unnes Press
Dicetak oleh Unnes Press
Jl. Kelud Raya No.2 Semarang 50232 Telp./Fax. (024)8415032

e-ISBN 978-602-285-244-5
ISBN 978-602-285-245-2



9 786022 852452