



BUKU AJAR  
**ANALISIS KUANTITATIF**

IPB-POSTER-UNIP
No. Date: 0166/BA/EMIPA/CI
Tgl. : 22-7-2009

OLEH:

---

**DIDIK SETIYO WIDODO  
RUM HASTUTI  
GUNAWAN**

Laboratorium Kimia Analitik  
Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Diponegoro  
Semarang

**BAHAN AJAR**  
**ANALISIS KUANTITATIF**

diperssembahkan kepada:

•  
"Institusi Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Diponegoro"

•  
"Mahasiswa  
Program Studi Kimia untuk Menopang Kemajuan Ilmu Kimia Indonesia"

•  
"Orang-orang tercinta  
yang melahirkan inspirasi dan motivasi bagi penulis"



## BIOGRAFI PENULIS

(e-mail: aurelia\_992002@yahoo.com)

### **Didik Setiyo Widodo**

Lahir di Ponorogo Jawa Timur.

Setelah menyelesaikan sekolah MI, SMP dan SMA di tanah kelahiran, kemudian menempuh pendidikan Strata 1 di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada Yogyakarta. Semasa kuliah aktif pada organisasi kemahasiswaan disamping mengajar pada lembaga pendidikan.

Tahun 1993 menjadi Asisten Dosen untuk mata kuliah

Kimia Dasar. Memulai karir Pegawai Negeri

pada tahun 1998, sebagai Pengajar pada

Jurusan Kimia FMIPA

Universitas Diponegoro bersamaan

dengan tugas belajar S-2 (1997) pada jurusan

yang sama dengan pendidikan S-1. Bidang keahlian

mencakup Kimia Analitik, Elektrosintesis dan elektroanalisis.

Buku ajar interaktif ini merupakan pengalaman pertama dalam penulisan buku.



### **Rum Hastuti**

Lahir di Jogjakarta. Setelah

menyelesaikan SD, SMP dan SMA di tanah kelahiran,

kemudian menempuh pendidikan Strata 1 di Jurusan Kimia Fakultas MIPA

Universitas Gadjah Mada Yogyakarta. Semasa kuliah aktif

pada organisasi kemahasiswaan. Di bidang

akademik pernah aktif

menjadi asisten laboratorium Kimia Dasar

dan Kimia Analitik. Memulai karir Pegawai Negeri pada tahun 1979, sebagai Pengajar bidang kimia pada Fakultas Teknik Universitas Diponegoro.

Tugas belajar S-2 pada jurusan yang sama dengan pendidikan S-1 ditempuh pada tahun 1993. Bidang keahlian mencakup Kimia Analitik, Kimia Lingkungan dan elektroanalisis. Bahan ajar interaktif ini merupakan pengalaman pertama dalam penulisan buku.



### **Gunawan**

Lahir di Pasuruan Jawa Timur. Sekolah SD, SMP dan SMA di tanah kelahiran, kemudian menempuh pendidikan Strata 1 di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada Yogyakarta. Semasa kuliah aktif pada organisasi kemahasiswaan disamping mengajar pada lembaga pendidikan.

Memulai karir Pegawai Negeri pada tahun 1990, sebagai Pengajar pada Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro. Gelar Magister diraih di Universitas Gadjah Mada Yogyakarta pada jurusan yang sama dengan pendidikan S-1. Bidang keahlian mencakup kimia analitik,

biosorpsi logam berat dan elektroanalisis. Bahan ajar ini merupakan pengalaman pertama dalam penulisan buku interaktif

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penyusun panjatkan ke hadirat Illahi atas anugerah ilmu dengan bimbingan rahman dan rahim-Nya kepada kita, hingga akhirnya penyusun dapat menyelesaikan penulisan bahan ajar ini.

Kita menyadari bahwa kimia analitik merupakan cabang ilmu kimia yang berperan sebagai alat bagi perolehan data-data kimia yang mensyaratkan tingkat presisi dan akurasi yang tinggi. Sebagai *tool* maka cabang-cabang kimia lain bahkan melintas ke sektor interdisipliner; bidang kesehatan, pertanian, biologi, lingkungan hingga eksplorasi perut bumi dan angkasa luar mutlak memerlukan analisis kimia. Meski untuk keperluan ini dituntut tingkat pemahaman dan cara analisis yang komprehensif, dari kajian kualitatif hingga kuantitatif instrumental tingkat tinggi, namun sangat tidak mungkin untuk merangkum seluruh kajian tersebut hanya dalam satu buku ajar. Sehingga buku ini disusun untuk menjadi bagian dari kontek kajian yang luas tersebut dan tidak dapat dipisahkan dari pendekatan lain suatu kajian analisis dan bahan studi ilmu kimia lain.

Berpijak dari fakta di atas, Bahan Ajar Analisis Kuantitatif ini didesain dengan penekanan pada konsep dasar analisis kuantitatif klasik (semata) sehingga diharapkan pemakai akan memiliki kemampuan nalar yang tinggi untuk menyelesaikan permasalahan analisis kuantitatif klasik dan mengembangkannya ke arah dan proporsi yang sejajar di antara metode analisis kuantitatif lainnya. Penyusun juga meletakkan kesejajaran peran dan saling membutuhkannya antara analisis kualitatif, kuantitatif dan analisis modern (instrumental).

Muncul sebagai edisi pertama, bahan ajar ini akan terus ditingkatkan sisi kualitas dan desain penyajiannya sehingga akan tampil lebih menarik dan aktual. Untuk keperluan tersebut penyusun mengharapkan adanya input dari para pengguna dan pembaca; mahasiswa dan kolega. Faktor ini akan menjadi bagian penting bagi pencerahan paradigma penyusun dalam menyajikan bahan ajar yang ideal.

Penyusun

## DAFTAR ISI

Persembahan	iii	
Biografi Penulis	iv	
Pengantar	vi	
Daftar Isi	vii	
Daftar Gambar	ix	
Daftar Tabel	xi	
Silabus	xii	
<b>BAB I</b>	<b>Dasar-dasar Analisis Kuantitatif</b>	<b>1</b>
	Reaksi-reaksi Dasar Analisis	1
	Hubungan gram, mol dan gram ekuivalen	6
	Preparasi larutan standar	7
	Contoh Latihan dan Kuis	9
<b>BAB II</b>	<b>Titration Netralisasi</b>	<b>13</b>
	Reaksi Asam-Basa	13
	Menghitung pH selama Titration	15
	Pemilihan Indikator	16
	Titration Asam Kuat dengan Basa Kuat dan Sebaliknya	23
	Titration Asam Lemah dengan Basa Kuat dan Sebaliknya	27
	Titration Asam Lemah dengan Basa Lemah	30
	Titration Asam dan Basa Poliprotik	31
	Titration Pemindahan	36
	Latihan dan Soal (Tugas)	39
<b>BAB III</b>	<b>Titration Pengendapan dan Pembentukan Senyawa Kompleks</b>	<b>43</b>
	Reaksi Pengendapan : Titration Argentometri	43
	Penentuan Titik Akhir Titration	44
	Reaksi Pembentukan Kompleks	52
	Stabilitas kompleks	53
	Titration Pembentukan Senyawa Kompleks : EDTA	55
	Contoh, Latihan dan Soal	73

<b>BAB IV</b>	<b>Titration Redoks</b>	79
	Perubahan Potensial Reduksi selama Titration	79
	Penentuan titik akhir titration	80
	Titration Permanganometri	91
	Titration Bikromatometri	99
	Titration Bromatometri	101
	Titration Iodometri dan Iodimetri	104
	Latihan dan Soal	114
<b>BAB V</b>	<b>Analisis Gravimetri</b>	121
	Pendahuluan	121
	Metode, Kemurnian dan Kondisi Pengendapan	122
	Tahap-tahap Analisis Gravimetri	125
	Pereaksi Pengendap Organik	127
	Aplikasi	130
	Contoh, Latihan dan Soal	137
<b>BAB VI</b>	<b>Analisis Volumetrik Gas</b>	143
	Hukum-hukum Gas Ideal	144
	Analisis Volumetrik Gas	147
	Contoh, Latihan dan Soal	150
<b>BAB VII</b>	<b>Elektrogravimetri</b>	153
	Teori Analisis Elektrogravimetri	153
	Pengaruh Arus pada Potensial Sel	156
	Reaksi-reaksi Elektrode	162
	Selektivitas Metode Elektrogravimetri (elektrolitik)	165
	Metode Analisis Elektrogravimetri	167
	Contoh, Latihan dan Soal	172
<b>BAB VIII</b>	<b>Metode Kolorimetri</b>	176
	Dasar-dasar Metode Kolorimetri	176
	Hukum Absorpsi Cahaya oleh Larutan	179
	Syarat Penggunaan Hukum Lambert-Beer	184
	Metode Perbandingan Warna	187
<b>BAB IX</b>	<b>Pengantar Spektrofotometri</b>	190
	Interaksi Energi dan Materi	190
	Absorpsi, Transmittansi dan Hukum Lambert-Beer	194
	Konfigurasi Sistem Instrumen Spektrofotometri	195
	Penentuan Konsentrasi Sampel	197
	Aplikasi	199
	Contoh, Latihan dan Soal	200
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>		204

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1.a	Struktur molekul EDTA	3
Gambar 1.1.b	Struktur tiga dimensi EDTA	4
Gambar 2.1	Warna dan interval pH perubahan	22
Gambar 2.2	Hubungan pH terhadap volume NaOH selama titrasi	23
Gambar 2.3	Kurva titrasi HCl pada beberapa konsentrasi dengan NaOH pada konsentrasi yang sama	26
Gambar 2.4	Kurva titrasi asam lemah (asam asetat dan HA) dengan basa kuat NaOH	30
Gambar 3.1	Kurva titrasi NaCl 0,1 M dan KI 0,1 M masing-masing 100 mL dengan AgNO <sub>3</sub> 0,1 M	46
Gambar 3.2	Struktur molekul <i>fluorescein</i>	48
Gambar 3.3	Struktur tiga dimensi molekul <i>fluorescein</i>	49
Gambar 3.4	Komposisi larutan EDTA sebagai fungsi pH	57
Gambar 3.5	Struktur kelat logam/EDTA	58
Gambar 3.6	Contoh kurva titrasi Ca <sup>2+</sup> dengan 0,01 M EDTA	61
Gambar 3.7	Struktur molekul dan tiga dimensi indikator <i>calcichrome</i>	65
Gambar 3.8	Struktur molekul dan tiga dimensi mureksida	66
Gambar 3.9	Struktur molekul dan tiga dimensi indikator Patton and Reeder's	67
Gambar 3.10	Struktur molekul dan tiga dimensi <i>solochrome black</i>	68
Gambar 3.11	Struktur molekul dan tiga dimensi <i>solochrome dark blue</i>	70
Gambar 3.12	Struktur molekul dan tiga dimensi <i>methylthymol blue</i>	71
Gambar 4.1	Kurva titrasi FeSO <sub>4</sub> dengan KMnO <sub>4</sub>	84
Gambar 5.1	8-Hidroksi kuinolin dan turunannya	128
Gambar 5.2	Substitusi dan faktor sterik	129
Gambar 5.3	Cupferron dan neocupferron	129
Gambar 7.1	Hubungan arus terhadap tegangan aplikasi dalam penentuan potensial dekomposisi analit	156
Gambar 7.2	Pengaruh IR drop pada potensial sel	157
Gambar 7.3	Perubahan konsentrasi pada permukaan elektroda	160

Gambar 7.4	Ilustrasi perpindahan ion di dalam larutan sebagai akibat gaya tarik elektrostatik antara ion-ion dan elektroda	161
Gambar 7.5	Aparatus elektrogravimetri (elektrodeposisi) logam tanpa kontrol potensial katoda	169
Gambar 7.6	Sistem peralatan elektrogravimetri (elektrolisis) pada potensial terkontrol	171
Gambar 8.1	Skema penetapan nefelometri dan turbidimetri	179
Gambar 8.2	Absorpsi cahaya oleh larutan	181
Gambar 9.1	Gelombang elektromagnetik	191
Gambar 9.2	Perubahan panjang gelombang ketika radiasi melewati udara-gelas-udara	192
Gambar 9.3	Hubungan transmitansi terhadap absorbansi sebagai fungsi logaritma	195
Gambar 9.4	Konfigurasi sistem instrumen pada metode absorpsi	196
Gambar 9.5	Konfigurasi sistem instrumen pada metode fluoresensi dan hamburan	196
Gambar 9.6	Konfigurasi sistem instrumen pada metode emisi	197
Gambar 9.7	Kurva standar dalam penentuan konsentrasi analit secara intrapolasi	199

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perubahan warna dan rentang pH indikator	19
Tabel 2.2	Beberapa campuran indikator	21
Tabel 2.3	pH selama titrasi 100 mL HCl 1 M dengan NaOH	25
Tabel 2.4	pH selama titrasi 100 mL HCH <sub>3</sub> COO dan HA masing-masing 0,1 M dengan NaOH	29
Tabel 3.1	Titrasi 0,1 M NaCl dan 0,1 M KI masing-masing 100 mL dengan AgNO <sub>3</sub> 0,1 M ( $K_{sp} \text{AgCl} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ dan $K_{sp} \text{AgI} = 1,7 \cdot 10^{-16}$ )	45
Tabel 3.2	Beberapa indikator adsorpsi: sifat dan kegunaannya	50
Tabel 3.3	Konstanta stabilitas kompleks ion logam-EDTA sebagai log K	59
Tabel 4.1	Variasi potensial selama titrasi 100 mL FeSO <sub>4</sub> dengan KMnO <sub>4</sub>	84
Tabel 4.2	Beberapa indikator redoks	87
Tabel 5.1	Faktor gravimetri beberapa spesies	124
Tabel 6.1	Tekanan uap air	146
Tabel 6.2	Beberapa reagen sebagai adsorben gas-gas	148
Tabel 6.3	Reaksi-reaksi pembakaran dan kontraksi volume	149
Tabel 7.1	Potensial elektroda standar beberapa sistem	167

# SILABUS

## ANALISIS KUANTITATIF

KIM 232  
3 SKS

Dasar-dasar analisis kuantitatif  
volumetri dan gravimetri; pemahaman konsep  
titrasi netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks,  
Reduksi dan oksidasi serta gravimetri dengan metode elektrolisis  
(elektrogravimetri), analisis gas, pengantar ke dasar-dasar  
analisis instrumental; kolorimetri  
dan spektrometri

**BAB I****DASAR-DASAR ANALISIS KUANTITATIF**

## TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM

Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri; menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis

## TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS

Mahasiswa mengetahui beberapa reaksi dasar yang menjadi reaksi basis analisis kuantitatif; memahami reaksi-reaksi tersebut hingga mengetahui hubungan gram mol dan gram ekuivalen spesies-spesies yang berinteraksi pada reaksi tersebut; memiliki kemampuan dalam membuat larutan berbagai zat dan larutan standar untuk analisis dan mampu menyelesaikan problem kuantitatif analisis

# BAB I

## DASAR-DASAR ANALISIS KUANTITATIF

### Reaksi-reaksi Dasar Analisis

### Hubungan Gram, Mol dan Gram ekuivalen

### Preparasi Larutan Standar

Secara mendasar kimia analitik mencakup kajian penentuan suatu materi; unsur-unsur penyusun atau zat lain yang mungkin terkandung di dalam materi tersebut. Pada awal perkembangannya tugas ini menjadi tujuan utama. Aspek-aspek lain yang menjadi kajian kimia analitik meliputi identifikasi suatu zat, elusidasi struktur dan analisis kuantitatif penyusunnya.

Analisis kuantitatif yang dilakukan dengan mengukur volume larutan yang telah diketahui konsentrasinya secara akurat diklasifikasikan ke dalam kelompok analisis titrimetri. Larutan yang telah diketahui konsentrasinya dikenal dengan **larutan standar**. Larutan ini harus bereaksi secara kuantitatif dengan larutan yang akan ditentukan kadarnya (konsentrasinya).

#### **I.1 Reaksi-reaksi Dasar Analisis**

Dalam analisis titrimetri suatu reaksi harus memenuhi kondisi berikut.

1. Reaksi merupakan reaksi sederhana yang dapat dituliskan dengan persamaan reaksi. Kondisi ini mensyaratkan bahwa substansi bereaksi secara sempurna dengan reagen sesuai proporsional (stoikiometris).
2. Reaksi dapat berlangsung secara cepat (seperti kebanyakan reaksi-reaksi ionik). Bila dimungkinkan dapat dengan penambahan suatu katalis.
3. Perubahan selama reaksi dapat diikuti dengan adanya perubahan energi, sehingga sifat fisika atau kimia zat berubah pada saat tercapai ekuivalensi.

4. Pemakaian indikator dapat menandai perubahan secara tegas. Indikasi akhir reaksi dapat pula ditentukan dengan pengamatan (a) potensial antara elektroda indikator dengan elektroda acuan (**titrasi potensiometri**), (b) perubahan konduktivitas listrik larutan (**titrasi konduktometri**), (c) arus yang melewati sel titrasi (**titrasi amperometri**), (d) perubahan absorbansi larutan (**titrasi spektrofotometri**)

Dasar kuantitatif analisis volumetri adalah reaksi-reaksi stoikiometris yang meliputi

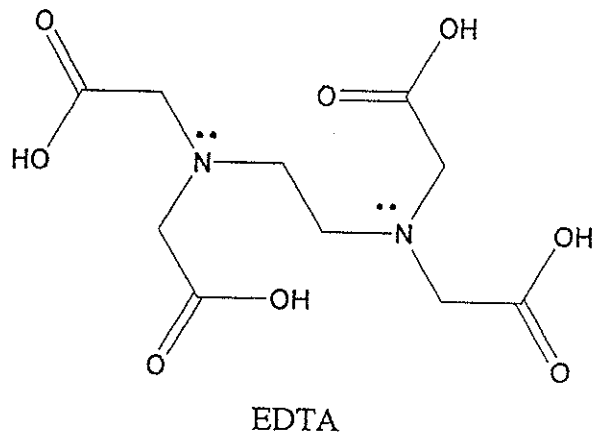
1. Reaksi-reaksi yang tidak melibatkan perubahan bilangan oksidasi. Reaksi ini bergantung pada kombinasi ion-ion.
2. Reaksi-reaksi yang mengakibatkan perubahan bilangan oksidasi.

Perubahan bilangan oksidasi unsur-unsur dalam senyawa yang bereaksi dengan senyawa lain dapat terjadi pada seluruh unsur yang terlibat atau sebagian. Pada proses oksidasi  $\text{SnCl}_2$  dengan  $\text{FeCl}_3$ , unsur Cl tidak mengalami perubahan bilangan oksidasi. Unsur Sn mengalami perubahan dari +2 menjadi +4 dan sebaliknya Fe berubah dari +3 menjadi +2 (reduksi).

Atas dasar reaksi-reaksi ini analisis volumetri dibedakan dalam empat kategori proses;

- a. Reaksi-reaksi netralisasi (asidimetri dan alkalimetri). Proses ini meliputi titrasi basa bebas atau basa yang berasal dari hidrolisis garam-garam asam lemah, dengan suatu larutan standar asam (**asidimetri**), dan titrasi asam bebas atau asam-asam yang terbentuk dari hidrolisis garam-garam basa lemah, dengan suatu larutan standar basa (**alkalimetri**). Reaksi-reaksi ini melibatkan penggabungan ion-ion hidrogen dengan hidroksida membentuk air.
- b. Reaksi-reaksi pembentukan senyawa kompleks. Proses ini merupakan reaksi-reaksi ion-ion (selain ion hidrogen dan hidroksida) membentuk suatu ion atau senyawa larut, kurang terdisosiasi. Termasuk dalam kelompok ini adalah reaksi pada titrasi larutan sianida dengan perak nitrat, ion klorida dengan larutan raksa(II)nitrat. Reagen yang sangat banyak aplikasinya sebagai agen pengompleks

adalah **EDTA**. Gambar I.1 berikut memaparkan struktur molekul dan tiga dimensi EDTA.



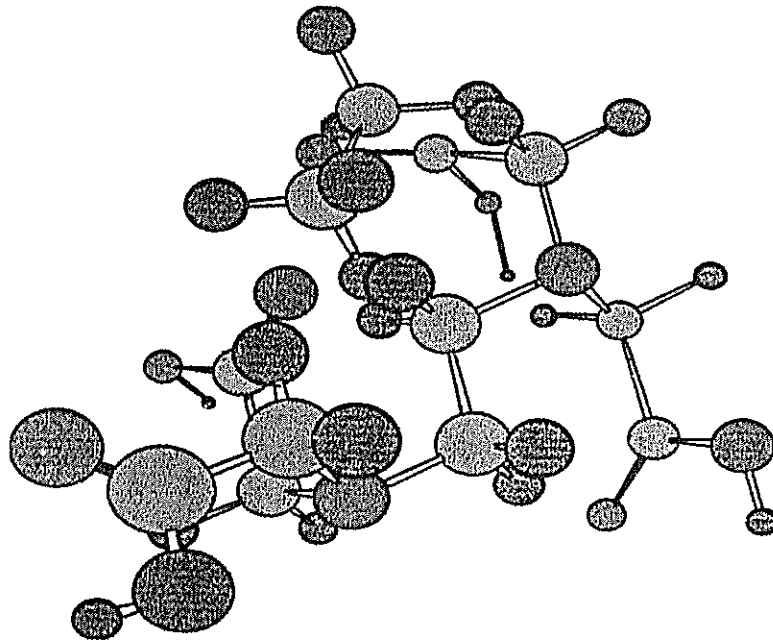
Struktur 3D

Referensi : [www.camsoft.com](http://www.camsoft.com)

E-mail : [support@camsoft.com](mailto:support@camsoft.com)

**Gambar I.1.a** Struktur molekul EDTA, tampak bahwa atom-atom O dan N memiliki pasangan elektron bebas

Pada gambar di bawah bola merah menunjukkan atom-atom O yang terikat sebagai gugus karboksilat, bola biru adalah atom N. Atom-atom memiliki sepasang elektron bebas yang dapat didonorkan melalui mekanisme ikatan koordinasi. Mekanisme ini yang memungkinkan EDTA dimanfaatkan dalam aplikasi analisis, sebagai ligan pengkelat.



Struktur molekul

Referensi : [www.camsoft.com](http://www.camsoft.com)

E-mail : [support@camsoft.com](mailto:support@camsoft.com)

**Gambar I.1.b** Struktur tiga dimensi EDTA

- c. Reaksi-reaksi pengendapan, merupakan reaksi ion-ion membentuk endapan.
- d. Reaksi-reaksi reduksi dan oksidasi, melibatkan perubahan bilangan oksidasi atau transfer elektron diantara zat-zat yang bereaksi. Larutan standar yang digunakan terlibat dalam reaksi reduksi-oksidasi. Agen pengoksida yang sering digunakan antara lain kalium permanganat, kalium dikromat, kalium iodida, kalium bromat; sedangkan agen pereduksi meliputi senyawaan Fe (II), Sn(II), natrium tiosulfat, raksa(II)nitrat dan sebagainya.

Proses netralisasi selalu merupakan proses yang tidak melibatkan perubahan bilangan oksidasi. Pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks dimungkinkan merupakan reaksi yang tidak mengalami perubahan bilangan oksidasi atau reaksi yang mengalami perubahan bilangan oksidasi.

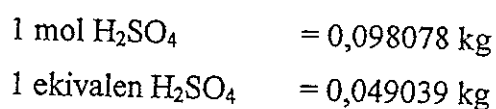
Larutan standar merupakan larutan yang mengandung sejumlah berat tertentu reagen dalam volume tertentu. Larutan standar biasa diekspresikan sebagai molaritas (jumlah mol per liter) atau normalitas (jumlah ekivalen per liter). Definisi mol diambil melalui kesepakatan internasional oleh IUPAC, sebagai berikut

“ The mole is the amount of substance which contains as many elementary units as there are atoms in 0.012 kilogram of carbon-12. The elementary unit must be specified and may be an atom, a molecule, an ion, a radical, an electron or other particle or a specified group of such particles”

Mol merupakan satuan massa, disamping gram molekul, gram ion dan sebagainya. Dengan mengadopsi definisi ini satuan massa dalam ekivalen (dan konsentrasi dalam normal) mulai ditinggalkan dalam konteks konsep dan tetap penting untuk digunakan dalam aspek praktis, sebagaimana direkomendasikan oleh IUPAC tentang definisinya sebagai berikut

“ The equivalent of a substance is that amount of it which, in a specified reaction, combines with, releases or replaces that amount of hydrogen which is combined with 3 grams of carbon-12 in methane  $^{12}\text{CH}_4$  “

Pada definisi tersebut jumlah hidrogen yang dimaksud digantikan oleh jumlah ekivalen listrik atau satu ekivalen zat lain pada reaksi tertentu, sebagai contoh:



Larutan satu normal didefinisikan sebagai larutan yang mengandung satu ekivalen zat per liter, yang secara tegas menggunakan konsep ekivalen. Pentingnya penggunaan konsep ini pada aspek praktis dibicarakan lebih lanjut pada subbab berikut.

## 1.2 Hubungan gram, mol dan gram ekuivalen

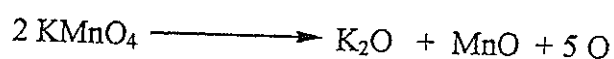
Besaran ekuivalen memiliki harga yang bervariasi terhadap jenis reaksi yang terlibat. Konfirmasi terhadap jenis reaksi yang terlibat harus diperoleh sebelum penghitungan konversi besaran-besaran tersebut dilakukan. Pengetahuan akan sangat membantu dalam preparasi larutan standar dan hitungan-hitungan yang digunakan dalam analisis-analisis volumetri.

**Reaksi Netralisasi.** Ekuivalen suatu asam adalah jumlah massa asam yang mengandung 1,0078 gram hidrogen yang dapat digantikan oleh atom lain. Ekuivalen suatu asam monoprotik, seperti HCl, HBr, HNO<sub>3</sub> sama dengan jumlah mol asam, sehingga satu normal larutan asam monoprotik mengandung 1 mol per liter larutan. Ekuivalen suatu asam diprotik dan triprotik sama dengan  $\frac{1}{2}$  dan  $\frac{1}{3}$  mol. Ekuivalen suatu basa adalah jumlah massa basa tersebut yang mengandung satu gugus hidroksil yang dapat digantikan oleh atom atau gugus lain, yaitu sebesar 17,008 gram hidroksil. Ekuivalen natrium hidroksida sama dengan jumlah molnya, dan kalsium hidroksida sama dengan  $\frac{1}{2}$  mol. Garam-garam dari basa kuat dan asam lemah mengalami reaksi alkalin karena pengaruh hidrolisis. Satu mol natrium karbonat bereaksi dengan 2 mol asam klorida membentuk 2 mol natrium klorida, sehingga satu ekuivalen garam ini sama dengan  $\frac{1}{2}$  mol.

**Reaksi Pembentukan Kompleks dan Pengendapan.** Ekuivalen suatu zat adalah massa zat yang mengandung atau bereaksi dengan 1 mol kation univalen  $M^+$  (ekuivalen dengan 1,0078 g hidrogen),  $\frac{1}{2}$  mol kation divalen  $M^{2+}$ ,  $\frac{1}{3}$  mol kation trivalen  $M^{3+}$ , dan seterusnya. Untuk kation, ekuivalen sama dengan mol dibagi valensinya. Ekuivalen suatu reagen yang bereaksi dengan kation adalah massa zat tersebut yang bereaksi dengan satu ekuivalen kation. Ekuivalen suatu garam dalam reaksi pengendapan adalah jumlah mol garam dibagi dengan total valensi ion-ion yang bereaksi. Ekuivalen perak nitrat dalam titrasi ion klorida sama dengan satu mol.

**Reaksi Oksidasi-Reduksi.** Ekuivalen suatu agen pengoksidasi atau pereduksi didefinisikan sebagai banyaknya zat (massa) yang bereaksi dengan atau mengandung

1,0078 g hidrogen atau 8,000 g oksigen ( $\frac{1}{2}$  mol oksigen). Jumlah oksigen yang tersedia dapat ditentukan dengan menuliskan persamaan hipotetik. Misalnya, untuk  $\text{KMnO}_4$  reaksi hipotetik dapat dituliskan sebagai



Dari persamaan ini terlihat bahwa dalam suasana asam, 2  $\text{KMnO}_4$  menghasilkan 5 atom oksigen yang dapat ditangkap oleh suatu agen pereduksi, sehingga ekivalen  $\text{KMnO}_4$  sama dengan  $\frac{1}{5}$  mol.

Metode lain adalah dengan memperhatikan jumlah elektron yang dilepaskan atau ditangkap oleh zat dalam reaksi dan perubahan bilangan oksidasi unsur utama agen pereduksi atau pengoksidasi. Pada metode kedua, satu ekivalen zat adalah jumlah mol zat yang dimaksud yang dapat menerima (oksidator) atau melepaskan (reduktor) sebuah elektron.  $\text{KMnO}_4$  pada suasana asam menangkap 5 elektron, maka satu ekivalen  $\text{KMnO}_4$  sama dengan  $\frac{1}{5}$  mol.

Metode ketiga, perubahan bilangan oksidasi. Satu ekivalen zat adalah banyaknya mol zat yang dimaksud yang dapat mengalami perubahan satu satuan bilangan oksidasi. Pada reduksi  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  menjadi  $2 \text{Cr}^{3+}$  bilangan oksidasi Cr berubah 6 satuan. Sehingga 1 ekivalen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sama dengan  $\frac{1}{6}$  mol.

Konsep di atas sangat membantu dalam pembuatan larutan standar, sehingga mempermudah dan mempercepat perhitungan dalam analisis volumetri.

### 1.3 Preparasi Larutan Standar

Larutan standar dapat disiapkan dengan cara mengencerkan larutan pekat yang telah diketahui konsentrasinya atau mengencerkan zat murni zat murni yang belum diketahui konsentrasinya. Pengenceran larutan pekat yang telah diketahui konsentrasinya diselesaikan dengan menghitung volume pengenceran dengan persamaan

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

dengan  $V_1$ ,  $V_2$  adalah volume larutan pekat dan volume setelah pengenceran,  $N_1$  dan  $N_2$  berturut-turut adalah normalitas larutan pekat dan setelah pengenceran.

Apabila konsentrasi zat belum diketahui, untuk membuat larutan dengan normalitas tertentu diperlukan data kerapatan dan kadar zat tersebut. Misalkan kerapatan cairan,  $L$  g/mL maka setiap 1 mL cairan memiliki berat sebesar  $L$  gram. Cairan dengan kadar  $K$  % berat, maka setiap 100 gram cairan, mengandung zat murni sebanyak  $K$  gram. Berarti setiap 1 mL cairan mengandung zat murni sebanyak  $(L/100) K$  gram, atau  $= (L \cdot K / 100)$  gram, maka untuk  $x$  mL cairan, terkandung zat murni sebanyak  $x \cdot L \cdot K / 100$  gram

atau setara dengan  $= 10 \cdot x \cdot K \cdot L$  mgram

$$= \frac{10 \cdot x \cdot K \cdot L}{Mr} \text{ mmol}$$

Jika zat bervalensi  $n$  maka jumlah di atas akan setara dengan

$$\frac{10 \cdot x \cdot K \cdot L \cdot n}{Mr} \text{ mgrek}$$

Untuk membuat larutan dengan normalitas  $N$ , harus terkandung  $N$  grek zat terlarut dalam setiap 1 L larutan, dan setiap  $V$  mL larutan  $N$ , terkandung  $V \cdot N$  mgrek. Maka

$$\frac{10 \cdot x \cdot K \cdot L \cdot n}{Mr} = N \cdot V$$

Sehingga

$$x = \frac{N \cdot V \cdot Mr}{10 \cdot n \cdot K \cdot L} \text{ mL}$$

Apabila reagen tersedia dalam kondisi yang tidak murni, larutan standar harus distandardisasi dengan larutan standar primer. Larutan standar primer dipreparasi dari zat standar primer. Suatu zat standar primer harus memenuhi syarat sebagai berikut:

1. Bahan harus tersedia dengan mudah, dapat dikeringkan, dimurnikan dan disimpan dengan mudah.
2. Bahan tidak berubah selama penimbangan (tidak higroskopis, tidak teroksidasi oleh udara, dan tidak terpengaruh oleh  $\text{CO}_2$ ).
3. Bahan dapat dilakukan uji kualitatif terhadap pengotor-pengotor.
4. Bahan memiliki harga ekuivalen yang tinggi, sehingga kesalahan dalam penimbangan dapat diabaikan.
5. Bahan mudah larut pada kondisi pemakaian.
6. Reaksi dengan larutan standar berlangsung stoikiometrik.

Bahan-bahan yang digolongkan sebagai bahan standar primer antara lain natrium karbonat, natrium tetraborat, kalium hidrogen iodat dan asam benzoat (pada titrasi netralisasi); perak nitrat, natrium klorida, kalium klorida (pada titrasi pengendapan); dan kalium dikromat, kalium bromat, kalium iodat, iodin, natrium oksalat (pada titrasi reduksi-oksidasi).

#### Tugas I : Diskusi

Seorang mahasiswa melakukan preparasi larutan standar iodin. Untuk maksud tersebut ia harus menggali informasi tentang sifat-sifat kimia dan fisika zat/bahan standar tersebut agar dalam aplikasi penentuan  $\text{Cu}^{2+}$  dalam sampel diperoleh hasil yang akurat. Diskusikan dan susun resume tentang sifat-sifat zat dan bagaimana sebaiknya ia mempersiapkan larutan, melarutkannya, menangani dan menyimpan agar dalam analisis rutin larutan tetap bisa digunakan sewaktu-waktu.

#### I.4 Contoh, Latihan dan Kuis

##### Contoh

##### Contoh 1 :

Hitung berapa gram 1 ekuivalen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

**Jawaban:** Dari definisi di atas, 1 ekivalen suatu asam sama dengan jumlah asam tersebut yang mengandung 1,0078 gram hidrogen.  $H_2SO_4$  adalah suatu asam diprotik sehingga ekivalen suatu asam sama dengan  $\frac{1}{2}$  mol, maka soal di atas, 1 ekivalen  $H_2SO_4$  sama dengan  $\frac{1}{2} \cdot 1 \text{ mol} = 49,039 \text{ gram}$ .

**Contoh 2 :**

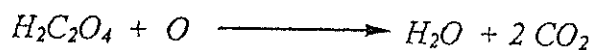
Hitung jumlah mol  $Ag^+$  yang digunakan untuk bereaksi dengan 1 ekivalen HCl ?

**Jawaban:** Perhatikan konsep ekivalen pada reaksi pengendapan dan pembentukan kompleks.  $Ag^+$  adalah logam univalen. 1 ekivalen  $Ag^+$  setara dengan 1 mol. Pada reaksi ini 1 ekivalen  $Ag^+$  diperlukan untuk bereaksi dengan 1 ekivalen HCl, maka jumlah  $Ag^+$  sama dengan 1 mol.

**Contoh 3 :**

Dengan membuat persamaan hipotetik untuk oksidasi  $H_2C_2O_4$ , tentukan hubungan gram ekivalen terhadap mol asam oksalat.

**Jawaban:** Reaksi penangkapan O oleh asam oksalat adalah



1 mol asam oksalat menangkap 1 mol O ( $= 2 \cdot \frac{1}{2} \text{ mol O}$ ). Sehingga 1 ekivalen asam oksalat =  $\frac{1}{2}$  mol (perhatikan konsep yang terkait pada subbab sebelumnya).

---

**Contoh 4 :**

Hitunglah normalitas HCl yang dibuat dari pengenceran asam pekat dengan kadar 40 % dan kerapatan 1,1980 gr/mL !

**Jawaban:** Kerapatan HCl pekat  $L = 1,1980 \text{ gr/mL}$  mengandung pengertian bahwa berat setiap mL HCl pekat = 1,1980 gr, atau  $1,1980 \cdot 10^3 \text{ gram}$  setiap 1000 mL; sedangkan kadar HCl pekat  $K = 40 \%$  memiliki arti bahwa tiap

100 gram HCl pekat terkandung HCl sebanyak 40 gram. Sehingga berat HCl murni setiap 1000 mL larutan HCl pekat

$$\begin{aligned} &= (1,1980 \cdot 10^3 / 100) \times 40 \text{ gram,} \\ \text{atau} &= 479,2 \text{ gram} \\ &= 13,1288 \text{ mol.} \end{aligned}$$

1 ekivalen HCl = 1 mol, maka normalitas HCl = 13,1288 N

### Latihan

1. Hitunglah gram bahan berikut :

- 1 ekivalen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 1 ekivalen  $\text{H}_2\text{CO}_3$
- 1 ekivalen  $\text{Sn}^{4+}$  dalam reaksi reduksi menjadi  $\text{Sn}^{2+}$

2. Hitunglah ekivalen bahan berikut :

- 98,078 gram  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 286,002 gram  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
- 0,5 mol  $\text{KMnO}_4$  dalam reaksi redoks (suasana asam)

3. Tentukan hubungan gram ekivalen terhadap mol bahan berikut dengan menyusun reaksi hipotetik reduksi atau oksidasinya :

- $\text{KMnO}_4$  dalam suasana asam dan basa,
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(Jawaban latihan I.4: lihat lampiran 1)

**Kuis**

Identifikasi terhadap demonstrasi reaksi redoks, mengindikasikan bahwa  $\text{MnO}_4^-$  tereduksi menjadi  $\text{Mn}^{2+}$  dalam suasana asam. Bila Jumlah  $\text{KMnO}_4$  mula-mula setara dengan 2 ekivalen  $\text{HCl}$ . Berapa gram  $\text{KMnO}_4$  yang ada di dalam sistem tersebut ?



# BAB II

## TITRASI NETRALISASI

Reaksi asam-basa

Menghitung pH selama titrasi

Pemilihan indikator

Titration asam kuat dengan basa kuat

Titration basa kuat dengan asam kuat

Titration asam lemah dengan basa kuat

Titration basa lemah dengan asam kuat

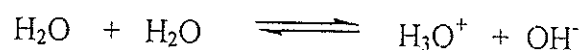
Titration asam lemah dengan basa lemah

Titration asam poliprotik dengan basa kuat

Titration pemindahan

### 2.1 Reaksi Asam-basa

Pada reaksi asam basa proton ditransfer dari satu molekul ke molekul lain. Di dalam air proton tersolvasi sebagai  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Reaksi asam basa tersebut bersifat reversibel. Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  juga merupakan hasil reaksi autoprotolisis sebagai berikut :

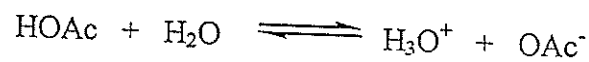


Reaksi ini merupakan reaksi transfer proton dari molekul air satu ke molekul yang lain, dan mengalami kesetimbangan. Tetapan kesetimbangan air,  $K_w$  dirumuskan sebagai

$$K_w = a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-}$$

dengan  $a$  adalah aktivitas ion. Aktivitas air,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , dalam larutan encer adalah satu. Harga  $K_w$  di atas merupakan fungsi temperatur;  $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$  pada  $25^\circ \text{C}$ .

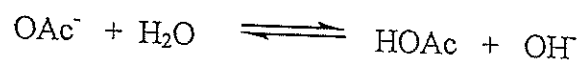
Apabila suatu asam (misalnya asam asetat) dilarutkan di dalam air, maka reaksi peruraian asam, HOAc adalah :



Air dalam reaksi ini berperan sebagai basa dan  $\text{OAc}^-$  merupakan basa konjugasi asam asetat. Tetapan kesetimbangan untuk reaksi transfer proton ini merupakan tetapan disosiasi asam yang didefinisikan sebagai:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OAc}^-}}{a_{\text{HOAc}}}$$

Reaksi antara ion asetat (basa konjugasi dari asam asetat) dengan air adalah



dan tetapan kesetimbangannya adalah

$$K_b = \frac{a_{\text{HOAc}} \times a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{OAc}^-}}$$

Hasil kali kedua tetapan kesetimbangan tersebut di atas sama dengan hasil kali ion air.

$$K_w = K_a \times K_b$$

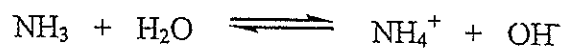
Sehingga untuk menggambarkan sifat asam-basa dari pasangan asam-basa konjugasi hanya diperlukan salah satu dari kedua tetapan tersebut.

Reaksi pasangan asam-basa konjugasi  $\text{NH}_4^+$  dan  $\text{NH}_3$  dengan air dituliskan sebagai berikut :



dengan tetapan kesetimbangan

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+}}$$



$$K_b = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \times a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} \text{ dan } K_w = K_a \times K_b$$

## 2.2 Menghitung pH selama titrasi

**Titration Asam Basa.** Reaksi asam basa menjadi titik dasar bagi titration asam basa. Titration asam basa dapat memberikan titik akhir yang cukup tajam untuk diamati secara visual sehingga untuk pengamatan digunakan suatu indikator yang memiliki warna berbeda pada lingkungan pH yang berbeda. Selama titration pH larutan berubah secara nyata (signifikan) bila volume penitrasi mencapai titik ekuivalen.

**Kurva Titration Asam Basa.** Kurva titration dibuat dengan mengalurkan perubahan pH larutan terhadap volume penitrasi. Pada kurva tersebut dapat diamati perkembangan perubahan pH pada daerah sebelum titik ekuivalen, dan perubahan yang nyata dengan penambahan lebih lanjut dalam jumlah yang sedikit volume penitrasi. Untuk asam lemah perubahan pH pada titik ekuivalen kurang tajam dibandingkan dengan asam kuat. Ketajaman perubahan pH berhubungan dengan perubahan warna indikator dan presisi penentuan titik akhir titration. Untuk menghasilkan tingkat presisi yang baik pemilihan indikator menjadi faktor penting dalam memperoleh data kuantitatif analitis dengan tingkat validitas yang tinggi.

**pH selama Titrasi.** Penghitungan pH selama titrasi merupakan salah satu upaya untuk merealisasikan pemilihan indikator. pH yang telah dihitung dialurkan terhadap volume penitrasi untuk membentuk kurva titrasi. Urutan langkah ini adalah

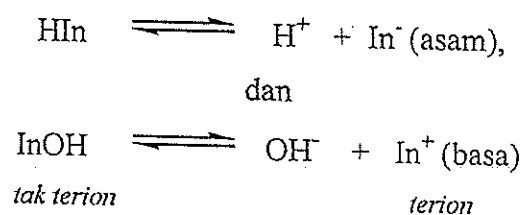
1. menghitung pH larutan mula-mula (asam, basa atau garam),
2. menghitung pH larutan selama titrasi hingga sebelum titik ekuivalen dicapai,
3. menghitung pH pada saat titik ekuivalen,
4. menghitung pH sesudah titik ekuivalen.

Untuk menghitung pH larutan-larutan di atas digunakan perumusan sebagaimana diturunkan pada [Mata Kuliah Analisis Kualitatif].

### 2.3 Pemilihan Indikator

Tujuan akhir melakukan titrasi adalah untuk mengetahui jumlah analit yang setara dengan jumlah larutan penitrasinya. Saat kesetaraan ini tercapai merupakan **titik ekuivalen** atau **titik stoikiometrik**, atau **titik akhir teoritis**. Pada titrasi, titik akhir sesungguhnya dikarakterisasi oleh sejumlah kecil konsentrasi ion hidrogen di dalam larutan. Konsentrasi ion hidrogen ini memiliki efek pada perubahan struktur zat tertentu yang dapat diketahui secara visual.

Secara ringkas, zat tersebut memiliki karakter yang dapat mengindikasikan keberadaan sejumlah kecil ion hidrogen dengan menampakkan sifat perubahan warna. Perubahan warna ini tergantung pada konsentrasi ion hidrogen dalam larutan, dan terjadi pada rentang pH tertentu. Ostwald pertama kali mengemukakan teori tentang zat yang disebut indikator; bahwa suatu indikator adalah suatu asam-atau-basa organik lemah yang memiliki warna berbeda ketika berbentuk molekul tak terdisosiasi dan bentuk ionnya. Kesetimbangan indikator ini di dalam larutan berair dapat dituliskan sebagai



Suatu indikator—asam lemah, di dalam larutan yang bersifat asam (dengan jumlah ion  $H^+$  yang berlebih) ionisasi indikator akan berkurang (karena efek ion sejenis) dan jumlah ion  $In^-$  akan semakin sedikit. Pada keadaan ini warna yang terlihat adalah warna dari indikator yang tidak terionisasi. Di dalam media alkali penurunan  $[H^+]$  akan menyebabkan ionisasi indikator, dan  $[In^-]$  akan bertambah; warna yang tampak adalah warna indikator dalam bentuk ion. Dengan menerapkan Hukum Aksi Massa diperoleh

$$\frac{a_{H^+} \times a_{In^-}}{a_{HIn}} = \frac{[H^+] \times [In^-]}{[HIn]} \times \frac{I_{H^+} \cdot I_{In^-}}{I_{HIn}} = K_{in}$$

dengan  $I$  merupakan koefisien aktivitas dan  $K_{in}$  adalah konstanta ionisasi indikator. Bila koefisien aktivitas diasumsikan berharga 1, maka persamaan di atas dapat disederhanakan menjadi

$$[H^+] = \frac{[HIn]}{[In^-]} \times K_{in} = \frac{[bentuk\ tak\ terion]}{[bentuk\ terion]} \times K_{in}$$

Persamaan di atas menunjukkan bahwa warna indikator, yang bergantung pada rasio konsentrasi bentuk tak terion dan bentuk terion suatu indikator, berbanding lurus dengan konsentrasi ion hidrogen. Dengan memberikan fungsi  $-\log (= p)$  maka persamaan tersebut menjadi :

$$pH = \log \frac{[In^-]}{[HIn]} + pK_{in}$$

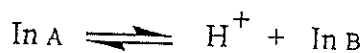
Untuk indikator basa dengan cara yang analog, diperoleh

$$[OH^-] = \frac{[InOH]}{[In^+]} \times K_{in}$$

dengan  $K_m$  adalah konstanta dissosiasi basa.

Selanjutnya konsep indikator Ostwald di atas mengalami revisi, bahwa perubahan warna indikator terkait dengan perubahan struktur. Untuk memperjelas diambil contoh adanya perubahan warna yang terjadi pada indikator pp (*phenolphthalein*).

Konsep asam-basa Brønsted-Lowry memberikan saran tidak perlunya membedakan apakah suatu indikator adalah asam atau basa. Konsep ini lebih mementingkan pada jenis muatan bentuk asam dan basa suatu indikator. Keseimbangan antara kedua bentuk dapat digambarkan sebagai



dengan konstanta keseimbangan :  $K_m = \frac{a_{\text{H}^+} \times a_{\text{In B}}}{a_{\text{In A}}}$ .

Warna indikator yang tampak ditentukan oleh harga rasio konsentrasi bentuk asam dan basa tersebut. Dengan asumsi koefisien aktivitas ion adalah satu, maka dengan modifikasi, persamaan di atas dapat dirumuskan sebagai

$$\text{pH} = \text{p}K'_m + \log \frac{[\text{In B}]}{[\text{In A}]}$$

dengan  $K'_m$  merupakan konstanta indikator nyata. Secara empiris ditunjukkan bahwa mata manusia dapat mengamati perubahan gradasi dua warna bila logaritma rasio tersebut sekitar 10, atau harga rasio sekitar 1. Interval perubahan warna yang dapat teramati akan berada pada daerah selebar 2 satuan pH. [Tabel 2.1] berisi daftar indikator yang sering digunakan pada analisis kuantitatif volumetrik (titrimetri) dan kolorimetri, sedangkan interval perubahan warna beberapa indikator disajikan pada [Gambar 2.1].

**Indikator Campuran.** Untuk beberapa aplikasi analisis diperlukan suatu perubahan warna indikator yang tegas, tajam pada rentang pH tertentu yang sempit. Penggunaan indikator asam atau basa cukup memberikan bias karena rentang perubahan warna terjadi pada lebar dua satuan pH. Indikator-indikator yang dipilih

Tabel 2.1 Perubahan warna dan rentang pH indikator

Indikator	Nama	Rentang pH	Warna pada larutan asam	Warna pada larutan basa	$pK'_m$
Brilliant cresyl blue (asam)	Amino-dietilamino-metil-difenzonium klorida	0,0 – 1,0	merah-orange	biru	-
Cresol red (asam)	1-Kresolsulfon-ftalein	0,2 – 1,8	merah	kuning	-
Quinaldine red	1-(p-dimetil-amino-fenil-etilen)-kuinolin etiodida	1,5 – 2,5	tak berwarna	merah	-
Thimol blue (asam)	Timol-sulfon-ftalein	1,2 – 2,8	merah	kuning	1,7
m-Cresol purple	m-kresol-sulfon-ftalein	1,2 – 2,8	merah	kuning	-
Pentamethoxy red	2,4,2',4',2''-pentametoksirifetil-karbinol	1,2 – 3,2	merah-ungu	tak berwarna	-
Tropaeolin OO	Difenilamino-p-benzena-sodium sulfonat	1,3 – 3,0	merah	kuning	-
Bromo-phenol blue	Tetrabromofenol-sulfonftalein	3,0 – 4,6	kuning	biru	4,1
Methyl yellow	Dimetilamino-azo-benzena	2,9 – 4,0	merah	kuning	3,3
Ethyl orange	Dimetilamino-azo-benzenasodium sulfonat	3,0 – 4,5	merah	kuning	-
Methyl orange	Dimetilamino-azo-benzenasodium sulfonat	3,1 – 4,4	merah	orange	3,7
Congo red	Difenil-bis-azo-1-naftilamin-4-asam sulfonat	3,0 – 5,0	biru	merah	-
Bromo-cresol green	Tetrabromo-m-kresol-sulfona-ftalein	3,8 – 5,4	kuning	biru	4,7
Methyl red	o-Karboksibenzena-azodi-metil-anilin	4,2 – 6,3	merah	kuning	5,0
Ethyl red		4,5 – 6,5	merah	orange	-
Propyl red		4,6 – 6,6	merah	kuning	-
Chlorophenol red	Dikloro-fenol-sulfona-ftalein	4,8 – 6,4	Kuning	merah	6,1
4-Nitrophenol	4-Nitrofenol	5,6 – 7,6	tak berwarna	kuning	7,1
Bromocresol purple	Dibromo-o-kresol-sulfona-ftalein	5,2 – 6,8	kuning	purple	6,1
Bromophenol red	Dibromo-fenol-sulfona-ftalein	5,2 – 6,8	kuning	merah	-
Azolitmin (litmus)		5,0 – 8,0	merah	biru	-

Bromo-thymol blue	Dibromo-timol-sulfona-ftalein	6,0 – 7,6	kuning	biru	7,1
Neutral red	Amino-dimetilamino-tolu-fenozonium klorida	6,8 – 8,0	merah	orange	-
Phenol red	Fenol-sulfona-ftalein	6,8 – 8,4	kuning	merah	7,8
Cresol red (basa)	1-Kresol-sulfona-ftalein	7,2 – 8,8	kuning	merah	8,2
1-Naphthol phthalein	1-Naftolftalein	7,3 – 8,7	kuning	biru	8,4
m-Cresol purple	m-Kresol-sulfona-ftalein	7,6 – 9,2	kuning	purple	-
Thymol blue (basa)	Timol-sulfona-ftalein	8,0 – 9,6	kuning	biru	8,9
o-Cresol-phthalein	Di-o-kresol ftalida	8,2 – 9,8	tak berwarna	merah	-
Phenol-phthalein	Fenol-ftalein	8,3 – 10,0	tak berwarna	merah	9,6
Thymol-phthalein	Timol-ftalein	8,3 – 10,5	tak berwarna	biru	9,3
Alizarin yellow R	p-Nitrobenzena-azo-asam salisilat	10,1 – 12,0	kuning	orange	-
Brilliant cresyl blue (basa)	Amino-dietilamino-metil-difenazonium klorida	10,8 – 12,0	biru	kuning	-
Tropaeolin O	p-Sulfobenzena-azo-resorsinol	11,1 – 12,7	kuning	orange	-
Nitramine	2,4,6-Trinitro-fenil-metil-nitroamina	10,8 – 13,0	tak berwarna	orange-coklat	-

untuk dicampurkan adalah indikator yang memberikan tumpang tindih warna—membentuk warna komplementernya. Pemilihan keduanya ditentukan dengan melihat harga  $pK'_{in}$  yang saling berdekatan. Sebagai contoh pemakaian indikator campuran adalah pada titrasi  $H_3PO_4$  dengan suatu basa kuat atau  $NaHCO_3$  dengan suatu asam. Campuran *bromocresol green* ( $pK'_{in} = 5,1$ ) dengan *methyl red* ( $pK'_{in} = 5$ ) digunakan untuk menghasilkan warna abu-abu, yang merupakan komplementer dari kedua warna indikator tersebut, yang tajam teramati pada pH 5,1. Beberapa campuran indikator lain disajikan pada [Tabel 2.2]. Prinsip pencampuran indikator-indikator ini menjadi dasar adanya **indikator universal**. Indikator ini tidak ditujukan untuk fungsi analisis kuantitatif melainkan hanya sebagai petunjuk range pH suatu larutan. Indikator ini merupakan campuran dari indikator *methyl orange*, *bromothymol blue*, *alizarin yellow G* dan *phenolphthalein* yang dilapiskan pada suatu kertas.

**Pemilihan indikator dan tingkat kesalahan titrasi.** Untuk memperoleh gambaran nyata pada pemilihan indikator dan hubungannya dengan tingkat kesalahan titrasi yang sekecil-kecilnya, diambil suatu contoh titrasi teoritis asam kuat, HCl dengan basa kuat NaOH. Dua puluh mililiter HCl 0,1 N dititrasi dengan NaOH 0,1 N. Indikator yang disediakan dapat dilihat pada daftar beberapa indikator populer yang disajikan pada [Tabel 2.1].

Tabel 2.2 Beberapa Campuran Indikator

Campuran Indikator	pH	Perubahan Warna
Bromocresol green : methyl orange	4,3	orange ke biru-hijau
Bromocresol green : chlorophenol red	6,1	hijau pucat ke biru ungu
Bromothymol blue : neutral red	7,2	merah muda ke hijau
Bromothymol blue : phenol red	7,5	kuning ke ungu
Thymol blue : cresol red	8,3	kuning ke ungu
Thymol blue : phenolphthalein	9,0	kuning ke ungu
Thymol phthalein : phenolphthalein	9,9	tak berwarna ke ungu

Pada penambahan tetes demi tetes NaOH pada larutan HCl, pH HCl akan berubah secara bertahap seiring dengan jumlah volume NaOH yang ditambahkan. pH teoritis larutan selama titrasi adalah :

1. pH larutan awal merupakan pH suatu asam kuat :

$$\begin{aligned} -\log[H^+] &= -\log(0,1) \\ &= 1,0 \end{aligned}$$

2. Pada penambahan 10 mL NaOH :  $[H^+]$  sisa = 1/30 M, sehingga pH = 1,48
3. Pada penambahan 18 mL NaOH :  $[H^+]$  sisa = 0,2/38 M, pH = 2,28
4. pH pada saat titik ekuivalen = 7, karena merupakan pH garam yang terbentuk dari asam kuat dengan basa kuat.
5. Pada penambahan 22 mL NaOH, di dalam larutan terdapat kelebihan  $OH^-$  sehingga :

Sisa OH<sup>-</sup> sebanyak (2,2 - 2) meq. dalam volume 42 mL.

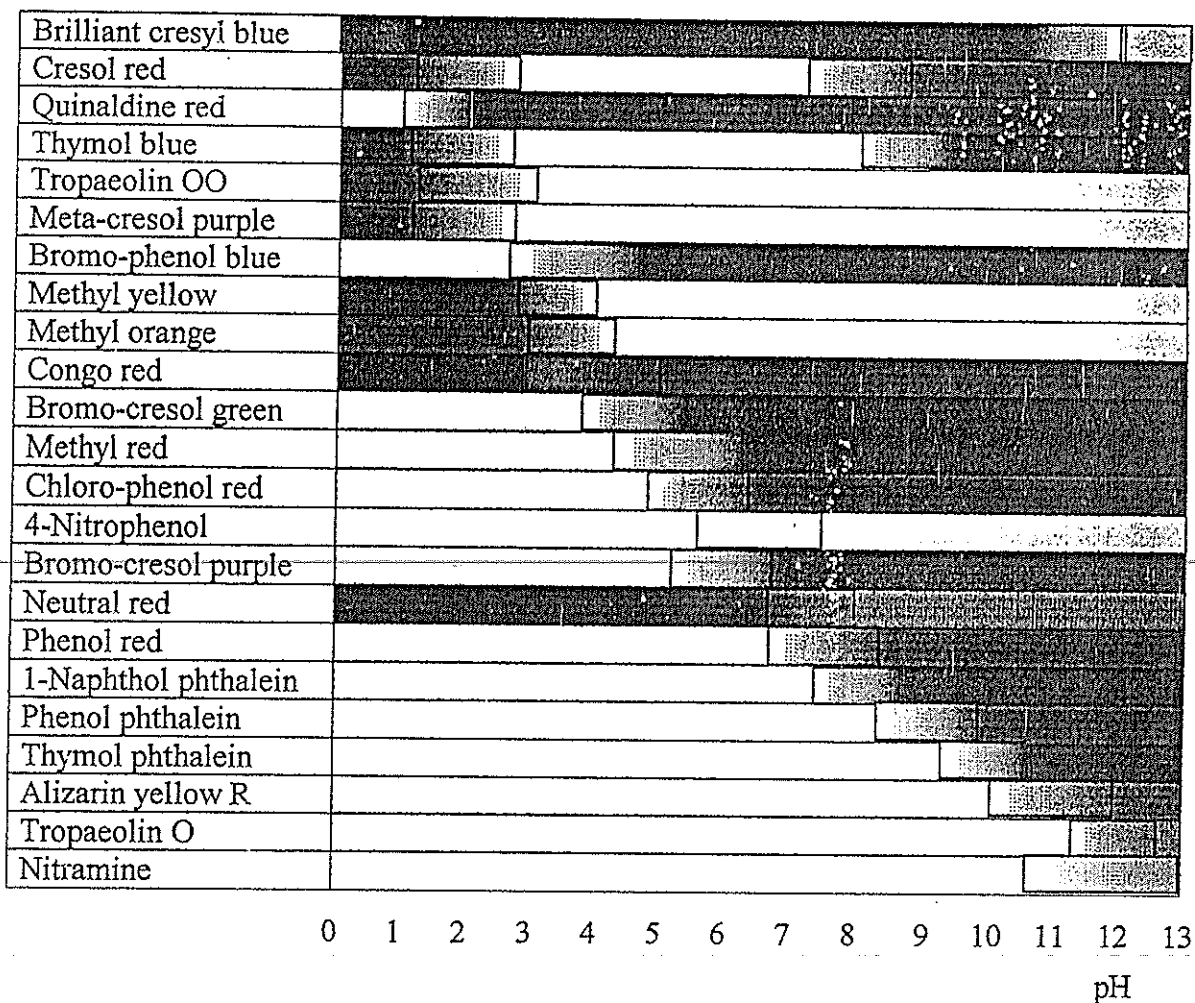
$$pOH = -\log [OH^-] \text{ dan } pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - (-\log [0,2/42])$$

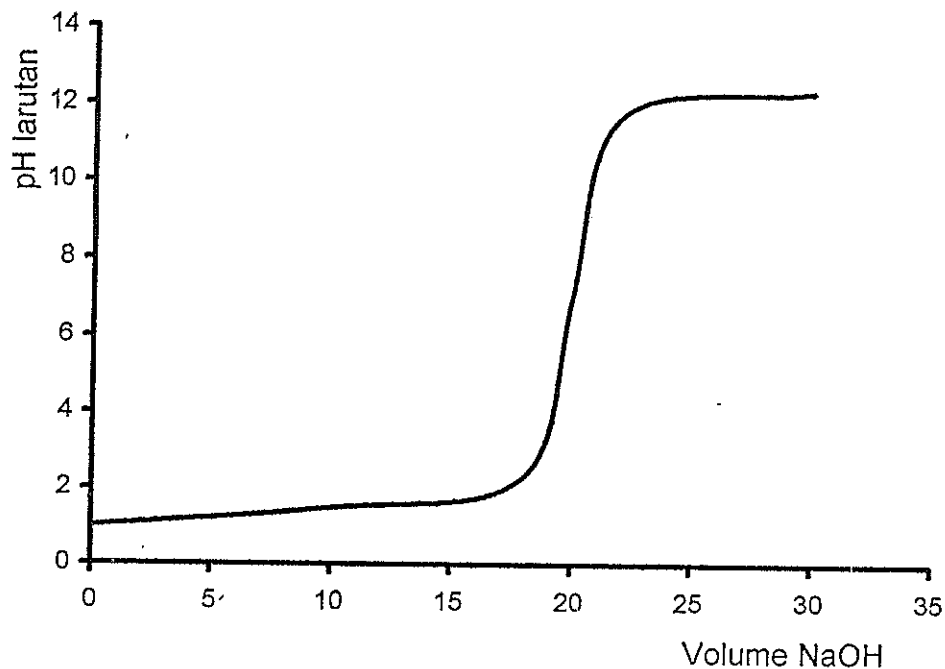
$$pH = 11,68$$

6. Pada penambahan 30 mL NaOH, diperoleh pH = 12,30

Kurva titrasi disajikan pada [Gambar 2.2]. Apabila disyaratkan bahwa kesalahan maksimum yang diijinkan adalah 10 %, yaitu pada kelebihan 2 mL penitrasi maka indikator yang dapat dipilih untuk digunakan antara lain adalah indikator metil merah (*methyl red*) dengan rentang pH 3,1 - 4,4 atau pp (*phenolphthalein*) dengan rentang pH 8,3 - 10,0.



Gambar 2.1 Interval perubahan warna indikator



Gambar 2.2 Hubungan pH terhadap volume NaOH selama titrasi

#### 2.4 Titrasi Asam Kuat dengan Basa Kuat dan Sebaliknya

**Titrasi Asam Kuat dengan Basa Kuat.** Di dalam larutan suatu asam kuat yang lebih pekat dari  $1 \cdot 10^{-6}$  M, diasumsikan bahwa konsentrasi kesetimbangan  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  sama dengan konsentrasi asam. Kurva titrasi asam kuat dengan basa kuat diperoleh dengan menghitung terlebih dahulu pH larutan awal, sebelum, saat dan sesudah titik ekuivalen. Sebelum titik ekuivalen, konsentrasi analit dihitung dari konsentrasi awal larutan asam dan data volumetrik. Pada titik ekuivalen, konsentrasi ion-ion hidronium dan hidroksida adalah sama. Konsentrasi ion hidronium diperoleh langsung dari konstanta hasil kali ion-ion air. Setelah titik ekuivalen, perhitungan ditujukan untuk mengetahui kelebihan basa. Persamaan di bawah ini akan memberikan formulasi hubungan pH dan konsentrasi  $\text{OH}^-$ .

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$-\log K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$-\log 10^{-14} = 14,00 = \text{pH} + \text{pOH}$$

Pada titik ekuivalen, dengan konsentrasi ion hidronium dan hidroksida adalah sama maka

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log 1,0 \cdot 10^{-7} = 7,0$$

### Contoh

Titration 100 mL asam kuat HCl dengan basa kuat NaOH. pH larutan asam mula-mula adalah nol. Apabila 50 mL NaOH 1M telah ditambahkan maka 50 mL HCl masih belum dinetralkan di dalam sistem dengan jumlah volume total larutan adalah 150 mL.

- ✓  $[\text{H}^+]$  pada penambahan tersebut adalah  $50 \times 1/150$ , atau sama dengan  $3,33 \cdot 10^{-1}$  M, sehingga  $\text{pH} = 0,48$ .
- ✓ Pada penambahan 75 mL NaOH;  $[\text{H}^+] = 25 \times 1/175$ , atau sama dengan  $1,43 \cdot 10^{-1}$  M, sehingga  $\text{pH} = 0,84$
- ✓ Pada penambahan 90 mL NaOH;  $[\text{H}^+] = 10 \times 1/190$ , atau sama dengan  $5,26 \cdot 10^{-1}$  M, sehingga  $\text{pH} = 1,3$
- ✓ Pada penambahan 98 mL NaOH;  $\text{pH} = 2,0$
- ✓ Pada penambahan 99 mL NaOH;  $\text{pH} = 2,3$
- ✓ Pada penambahan 99,9 mL NaOH;  $\text{pH} = 3,3$
- ✓ Pada penambahan 100 mL NaOH, pH akan naik tajam sampai 7,0

- ✓ Pada penambahan 100,1 mL NaOH;  $[\text{OH}^-] = 0,1 \times 1/200,1 = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pOH} = 3,3$  dan  $\text{pH} = 10,7$
- ✓ Pada penambahan 101 mL NaOH;  $[\text{OH}^-] = 1/201 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pOH} = 2,3$  dan  $\text{pH} = 11,7$

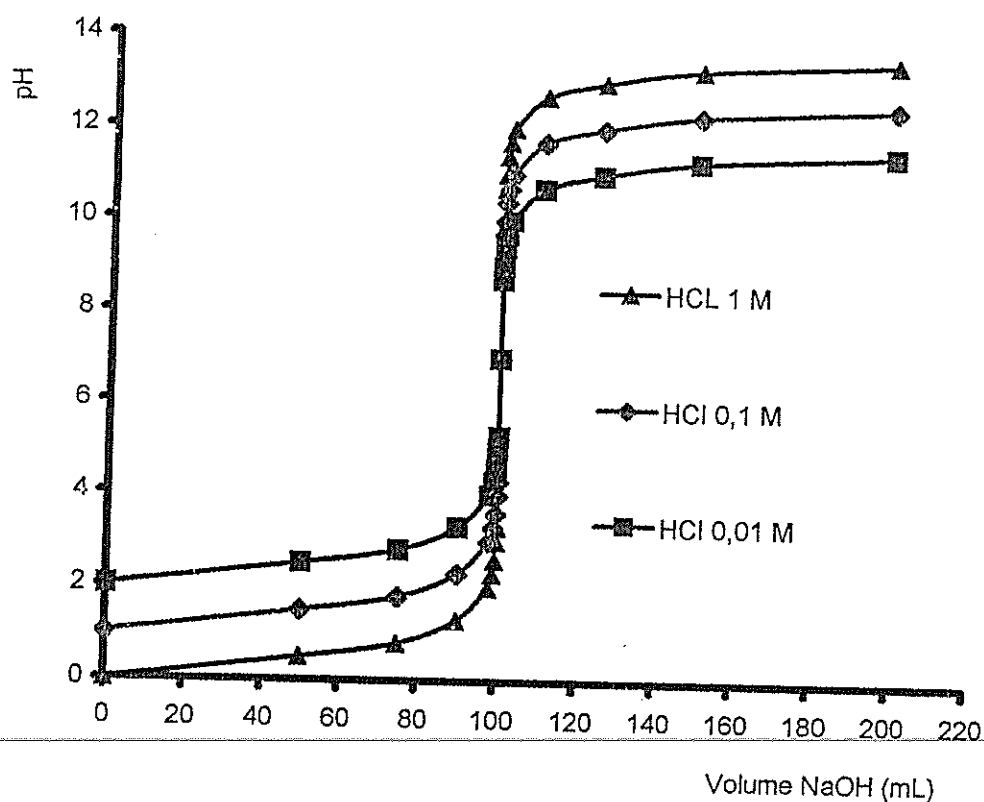
Dari perhitungan di atas tampak bahwa seiring dengan titrasi berjalan pH larutan mula-mula naik secara perlahan. Pada penambahan 99,9 mL dan 100,1 mL NaOH pH larutan melonjak dari 3,3 menjadi 10,7. Dengan kata lain, di sekitar titik ekuivalen laju perubahan pH larutan berlangsung sangat cepat.

Tabel di bawah ini memuat perubahan pH larutan selama titrasi HCl dengan NaOH pada konsentrasi yang berbeda-beda. Kolom pH larutan untuk konsentrasi penitrasi, NaOH 0,1 M dan 0,01 M dihitung dengan cara yang analog dengan cara di atas.

Tabel 2.3 pH selama titrasi 100 mL HCl 1 M dengan NaOH

NaOH ditambahkan mL	1,0 M larutan NaOH pH	0,1 M larutan NaOH pH	0,01 M larutan NaOH pH
0	0,0	1,0	2,0
50	0,5	1,5	2,5
75	0,8	1,8	2,8
90	1,3	2,3	3,3
98	2,0	3,0	4,0
99	2,3	3,3	4,3
99,5	2,6	3,6	4,6
99,8	3,0	4,0	5,0
99,9	3,3	4,3	5,3
100,0	7,0	7,0	7,0
100,1	10,7	9,7	8,7
100,2	11,0	10,0	9,0
100,5	11,4	10,4	9,4
101	11,7	10,7	9,7
102	12,0	11,0	10,0
110	12,7	11,7	10,7

125	13,0	12,0	11,0
150	13,3	12,3	11,3
200	13,5	12,5	11,5



Gambar 2.3 Kurva titrasi HCl pada beberapa konsentrasi dengan NaOH dengan konsentrasi yang sama

**Titrasi Basa Kuat dengan Asam Kuat.** Kurva titrasi basa kuat dengan suatu asam kuat diperoleh dengan cara yang analog dengan titrasi asam kuat dengan basa kuat. Sebelum titik ekuivalen, larutan bersifat sangat basa dengan konsentrasi ion hidroksida sama dengan konsentrasi larutan basa mula-mula. Pada titik ekuivalen larutan bersifat netral dan akan menjadi bersifat asam pada penambahan lebih lanjut

volume asam penitrasi. Konsentrasi ion hidronium sama dengan konsentrasi kelebihan asam.

### 2.5 Titrasi Asam Lemah dengan Basa Kuat dan Sebaliknya

**Titrasi Asam Lemah dengan Basa Kuat.** Reaksi suatu asam lemah dengan suatu basa kuat akan menghasilkan garam dengan karakter basa yang lebih menonjol yang merupakan basa konjugasi dari asam tersebut. Titrasi sistem tersebut akan menghasilkan karakter larutan penyangga (buffer) sebelum titik ekuivalen tercapai. Sesudah titik ekuivalen kelebihan basa penitrasi menentukan besarnya pH sistem.

pH larutan asam sebelum titrasi (dalam bentuk yang disederhanakan):

$$pH = -\log \sqrt{K_a \cdot [HA]}$$

dengan [HA] adalah konsentrasi asam lemah mula-mula.

pH larutan pada penambahan basa kuat sebelum mencapai titik ekuivalen dihitung dengan penggunaan konsep larutan penyangga (buffer). Larutan ini terdiri dari campuran asam lemah dan garam dari asam tersebut dengan basa kuat penitrasinya.

$$pH = pK_a + \log \frac{[garam]}{[HA]_{sisa}}$$

[garam] ditentukan oleh jumlah basa yang telah ditambahkan.

pH larutan pada saat titik ekuivalen merupakan derajat keasaman dari garam yang terbentuk dari asam lemah dan basa kuat. Garam ini terhidrolisis di dalam larutan berair. pH suatu garam terhidrolisis adalah

$$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a + 1/2 \log [garam]$$

pH larutan sesudah titik ekuivalen

$$pH = pK_w + \log [basa]_{stsa}$$

[ Contoh ]

[ Kurva Titrasi ]

Titrasi asam lemah, 100 mL  $\text{HCH}_3\text{COO}$  0,1 M ( $K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$ ) dengan basa kuat NaOH 0,1 M

- ✓ pH larutan asam mula-mula adalah  $-\log \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \times (0,1)} = 2,9$
- ✓  $[\text{H}^+]$  pada penambahan 50 mL NaOH adalah  $50 \times 0,1/150$ , atau sama dengan  $3,33 \cdot 10^{-2}$  M, dan  $[\text{garam}] = 50 \times 0,1/150$  M sehingga  
 $pH = pK_a + \log [\text{garam}]/[\text{asam}] = 4,7$
- ✓ Pada penambahan 75 mL NaOH;  $[\text{H}^+] = 25 \times 0,1/175$ , atau sama dengan  $1,43 \cdot 10^{-2}$  M, dan  $[\text{garam}] = 75 \times 0,1/175$  atau sama dengan  $4,29 \cdot 10^{-2}$  M sehingga  $pH = 5,2$
- ✓ Pada penambahan 90 mL NaOH;  $[\text{H}^+] = 10 \times 0,1/190$ , atau sama dengan  $5,26 \cdot 10^{-3}$  M, dan  $[\text{garam}] = 90 \times 0,1/190$  atau sama dengan  $4,74 \cdot 10^{-2}$  M sehingga  $pH = 5,7$
- ✓ Pada penambahan 99 mL NaOH;  $pH = 6,7$
- ✓ Pada penambahan 99,5 mL NaOH;  $pH = 7,0$
- ✓ Pada penambahan 99,8 mL NaOH;  $pH = 7,4$
- ✓ Pada penambahan 99,9 mL NaOH;  $pH = 7,7$
- ✓ Pada penambahan 100 mL NaOH;  $pH = 8,7$
- ✓ Pada penambahan 100,2 mL NaOH;  $[\text{OH}^-] = 0,2 \times 0,1/200,2 = 9,99 \cdot 10^{-5}$  M,  $p\text{OH} = 4,0$  dan  $pH = 10,0$
- ✓ Pada penambahan 100,5 mL NaOH;  $[\text{OH}^-] = 0,5 \times 0,1/200,5 = 2,49 \cdot 10^{-4}$  M,  $p\text{OH} = 3,6$  dan  $pH = 10,4$

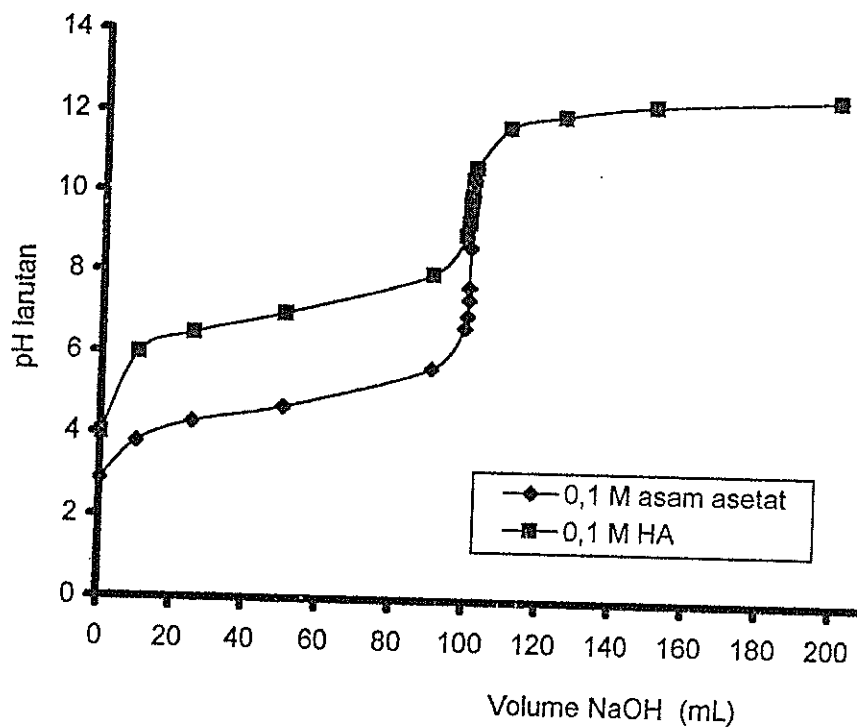
Tabel di bawah ini memuat perubahan pH larutan selama titrasi  $\text{HCH}_3\text{COO}$  dengan NaOH. Sebagai pembandingan disajikan pula titrasi serupa untuk asam lemah

umum HA 0,1 M dengan  $K_a = 1 \cdot 10^{-7}$ . Kolom pH larutan untuk asam ini dihitung dengan cara yang analog dengan cara di atas.

Tabel 2.4 pH selama titrasi 100 mL HCH<sub>3</sub>COO dan HA masing-masing 0,1 M dengan NaOH 0,1 M

NaOH 0,1 M ditambahkan mL	0,1 M HCH <sub>3</sub> COO 100 mL pH	0,1 M HA ( $K_a = 1 \cdot 10^{-7}$ ) pH
0	2,9	4,0
10	3,8	6,0
25	4,3	6,5
50	4,7	7,0
90	5,7	8,0
99	6,7	9,0
99,5	7,0	9,3
99,8	7,4	9,7
99,9	7,7	9,8
100,0	8,7	9,9
100,2	10,0	10,0
100,5	10,4	10,4
101	10,7	10,7
110	11,7	11,7
125	12,0	12,0
150	12,3	12,3
200	12,5	12,5

**Titration Basa Kuat dengan Asam Lemah.** Kurva titrasi basa kuat dengan suatu asam lemah diperoleh dengan cara yang analog dengan titrasi asam lemah dengan basa kuat. Sebelum titik ekuivalen, larutan bersifat basik dengan konsentrasi ion hidroksida sama dengan konsentrasi basa mula-mula. Pada titik ekuivalen larutan bersifat basik dan akan menjadi bersifat lebih asam pada penambahan lebih lanjut volume asam penitrasi. Konsentrasi ion hidronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> sama dengan konsentrasi kelebihan asam.



Gambar 2.4 Kurva titrasi asam lemah (asam asetat dan HA) dengan basa kuat NaOH

### 2.6 Titrasi Asam Lemah dengan Basa Lemah

Untuk mempermudah pembahasan pada kasus ini diambil contoh titrasi asam asetat  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dengan larutan amonia. Apabila 100 mL asam asetat ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1 M dititrasi dengan 0,1 M larutan amonia ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) maka pH pada titik ekuivalen merupakan derajat keasaman suatu larutan garam terhidrolisis :

$$pH = 1/2 pK_w + 1/2 pK_a - 1/2 pK_b$$

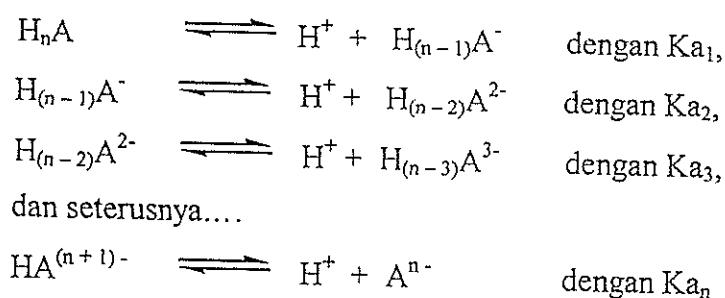
$$pH = 7,0 + 2,37 - 2,37$$

$$pH = 7,0$$

Kurva yang diperoleh bahkan menampakkan karakter tidak adanya kenaikan pH yang menyolok selama penambahan sejumlah penitrasi pada daerah sekitar titik ekuivalen. Penggunaan indikator biasa pada titrasi tidak akan menghasilkan perubahan warna yang menyolok untuk diamati secara visual. Untuk kondisi ini digunakan campuran indikator yang menampakkan perubahan warna yang tajam pada rentang pH yang sempit—seperti indikator *neutral red-methylene blue*. Akan tetapi secara umum akan lebih baik bila dihindari penggunaan indikator yang melibatkan asam lemah dan basa lemah sekaligus.

### 2.7 Titrasi Asam dan Basa Poliprotik

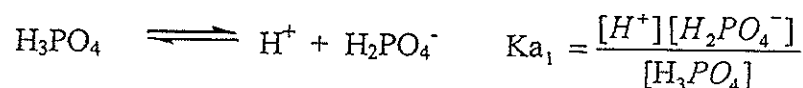
**Asam dan Basa Poliprotik.** Asam poliprotik adalah suatu asam yang memiliki dan berkemampuan untuk melepaskan lebih dari satu ion  $H^+$  (atau  $H_3O^+$  bila  $H_2O$  diikutkan dalam penulisan persamaan reaksi) di dalam larutannya. Suatu asam poliprotik  $H_nA$ , dalam bentuk yang disederhanakan, akan mengalami reaksi disosiasi sebagai berikut:



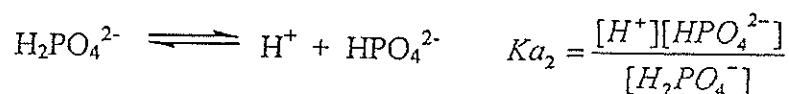
dan  $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} > \dots > K_{a_n}$ . Suatu basa poliprotik memiliki analogi dengan konsep tersebut.

Apabila angka banding antara  $K_a$  satu dengan  $K_a$  lain secara berturut-turut memiliki harga faktor sebesar  $10^4$  hingga  $10^5$ , maka asam poliprotik dianggap sebagai campuran beberapa asam monoprotik yang memiliki harga  $K_a$  sendiri-sendiri. Titrasi asam poliprotik yang demikian akan dijumpai adanya lebih dari satu titik ekuivalen.

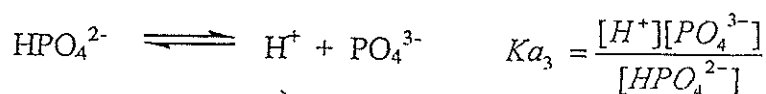
Suatu contoh asam poliprotik adalah asam fosfat,  $H_3PO_4$ . Asam fosfat akan mengalami reaksi disosiasi sebagai berikut :



$$K_{a_1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{a_2} = 6,32 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{a_3} = 4,5 \cdot 10^{-13}$$

Apabila asam fosfat tersebut dititrasi dengan suatu basa (NaOH) maka

titik ekuivalen I tercapai saat terbentuk  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

titik ekuivalen II tercapai saat terbentuk  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

titik ekuivalen III tercapai saat terbentuk  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

Untuk mengetahui titik ekuivalen tersebut dibutuhkan tiga macam indikator.

**Penghitungan pH Larutan.** Larutan asam bervalensi  $n$ ,  $\text{H}_n\text{A}$  dititrasi dengan basa MOH, maka

∅ pH larutan asam bervalensi  $n$ ,  $\text{H}_n\text{A}$  sebelum titrasi dihitung dari konsentrasi asam poliprotik dan konstanta disosiasi pertama.

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_{a_1} \cdot [\text{H}_n\text{A}]}$$

- ∅ pH sebelum titik ekuivalen I tercapai merupakan pH larutan buffer yang tersusun dari asam poliprotik sisa dan garamnya.

$$pH = pK_{a_1} + \log \frac{[MH_{(n-1)}A^-]}{[H_nA]_{mula-mula}}$$

- ∅ pH pada titik ekuivalen I :

$$pH = 1/2 [pK_{a_1} + pK_{a_2}]$$

- ∅ pH setelah titik ekuivalen I adalah pH sistem buffer yang dalam perhitungannya melibatkan  $K_{a_2}$  (analog dengan rumus pH buffer di atas)

- ∅ pH pada titik ekuivalen II :

$$pH = 1/2 [pK_{a_2} + pK_{a_3}]$$

- ∅ pH setelah titik ekuivalen II adalah pH sistem buffer yang dalam perhitungannya melibatkan  $K_{a_3}$ .

- ∅ pH pada titik ekuivalen III :

$$pH = 1/2 [pK_{a_3} + pK_{a_4}],$$

dan seterusnya, untuk pH pada titik ekuivalen ke-n merupakan pH suatu garam terhidrolisis :

$$pH = 1/2 (pK_w + pK_{a_n} + \log[M_nA])$$

- ∅ pH setelah titik ekuivalen ke-n, disumbangkan oleh kelebihan penitrasinya.

$$pH = pK_w + \log [MOH] \text{ sisa}$$

[ Contoh ]

**Titration Asam Poliprotik**

Sepuluh mililiter  $H_3PO_4$  0,1 M dititrasi dengan NaOH 0,1 M. Perhitungan pH selama titrasi adalah sbb:

1. pH awal =  $-\log \sqrt{7,11 \cdot 10^{-3} \cdot (0,1)} = 1,57$

2. pH pada penambahan 8 mL NaOH: pH buffer

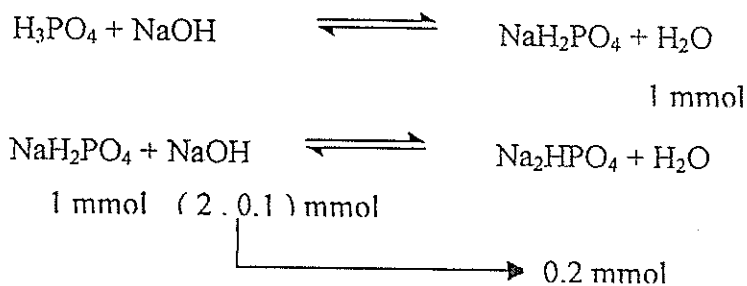
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{garam}]}{[\text{asam}]} \\ &= 2,148 + \log \frac{8}{(10 - 8)} = 2,75 \end{aligned}$$

3. pH pada titik ekuivalen I =  $\frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$   
 =  $\frac{1}{2} (2,148 + 7,199)$   
 = 4,67

4. pH pada penambahan 12 mL NaOH :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{garam}]}{[\text{asam}]} \\ &= 7,199 + \log 2 / 8 *) \end{aligned}$$

\*) diperoleh dari



$NaH_2PO_4$  sisa =  $(1 - 0,2) = 0,8$  mmol

Sehingga 
$$\text{pH} = 7,199 + \log \frac{0,2/22}{0,8/22},$$

dan diperoleh  $\text{pH} = 6,597$

5. pH pada penambahan 18 mL NaOH

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log 8/2$$

(harga perbandingan 8/2 diperoleh dengan cara yang analog no. 4)

$$\text{pH} = 7,8$$

6. pH pada titik ekuivalen II

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}) \\ &= \frac{1}{2} (7,199 + 12,346) \\ &= 9,773 \end{aligned}$$

7. pH pada penambahan 22 mL NaOH :

$$\text{pH} = 12,346 + \text{Log } 2/8$$

$$\text{pH} = 11,746$$

8. pH pada penambahan 28 mL NaOH :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a3} + \log 8/2$$

$$\text{pH} = 12,346 + 0,602$$

$$\text{pH} = 12,948$$

9. pH pada titik ekuivalen III :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_{a3} + \log [\text{garam}])$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 12,346 + \log 3/40)$$

$$\text{pH} = \dots\dots (\text{hitung sendiri})$$

10. pH sesudah ekuivalen = pH sisa basa kuah (hitung sendiri).

Dengan memperhatikan pH ekuivalen, maka disimpulkan bahwa indikator yang bisa digunakan pada titrasi tersebut adalah :

1. Untuk menandai titik ekuivalen I : indikator asam, (metil merah)
2. Untuk menandai titik ekuivalen II : indikator basa, (*phenolptalein*)
3. Untuk menandai titik ekuivalen III : indikator basa lainnya, (nitramin).

### 2.8 Titrasi Pemindahan

Larutan-larutan garam dapat dititrasi dengan suatu asam yang menyebabkan tergantikannya ion-ion pada garam oleh ion-ion dari zat penitrasi. Apabila suatu garam monobasis KA (terhidrolisis) dititrasi dengan asam kuat HCl, maka ion Cl<sup>-</sup> akan menggantikan posisi A<sup>-</sup> menjadi KCl, dan proses titrasinya disebut titrasi pemindahan. pH selama titrasi adalah

- pH larutan awal = pH garam terhidrolisis  

$$= \frac{1}{2} ( pK_w + pK_a + \log [ \text{garam} ] )$$

- pH sebelum titik ekuivalen :

pH pada tahap ini adalah pH larutan buffer yang terjadi karena campuran asam HA yang terbentuk dan sisa garam KA, sehingga

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

dengan garam KA sisa dan asam HA yang terbentuk

- pH  $\frac{1}{2}$  netral = pKa
- pH pada titik ekuivalen =  $-\log \sqrt{K_a} \cdot [HA]$
- pH sesudah titik ekuivalen : pH penitrasi

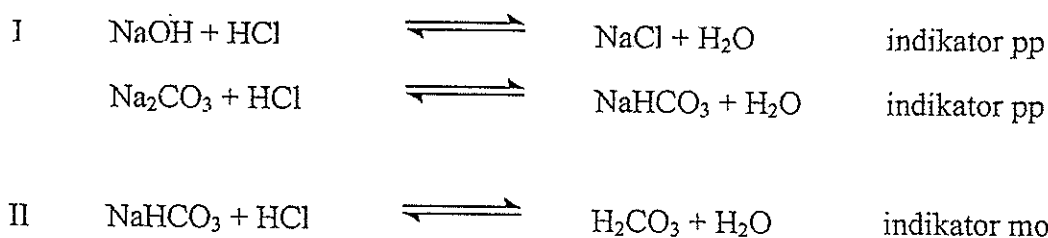
**Titrasi Pemindahan dengan Penitrasi Berbeda Valensi.** Apabila garam Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dititrasi dengan asam kuat HCl, maka perhitungan pH selama titrasi adalah sebagai berikut :

- pH larutan awal = pH hidrolisis  

$$pH = \frac{1}{2} ( pK_w + pK_a + \log [ \text{garam} ] )$$

- pH sebelum titik ekuivalen : pH buffer asam (sistem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sisa dan  $\text{NHCO}_3$  terbentuk)
- pH pada titik ekuivalen I (=  $\frac{1}{2}$  netral) =  $\frac{1}{2} ( \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 )$
- pH sesudah titik ekuivalen I : pH buffer asam (sistem  $\text{NaHCO}_3$  sisa dan  $\text{H}_2\text{CO}_3$  terbentuk)
- pH pada titik ekuivalen II : pH asam lemah yang terbentuk ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$
- pH sesudah ekuivalen ke II : pH asam kuat (sisa HCl).

**Titration Campuran NaOH dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan HCl.** Apabila didalam larutan berisi campuran NaOH dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  untuk dititrasi dengan asam kuat HCl X normal, maka proses titrasi berlangsung dalam dua tahap :



Perhatikan bahwa pada titik ekuivalen I larutan terdiri dari campuran NaCl dan  $\text{NaHCO}_3$  . Apabila titrasi tahap I memerlukan HCl sebanyak a mL dan b mL pada tahap II, maka dalam V mL campuran

- NaOH = volume HCl<sub>pp</sub> – volume HCl<sub>mo</sub>  
 = ( aX – bX ) mmol  
 = X ( a – b ) mmol  
 atau = 40 . ( a – b ) X mgram
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = 2 . volume HCl<sub>mo</sub>  
 = 2 . bX mgrek  
 = 2 .  $\frac{1}{2}$  . bX mmol  
 = bX mmol  
 atau = 106 . bX mgram

[ Contoh soal ]

Mahasiswa mencampurkan kristal KOH dan serbuk KHCO<sub>3</sub> dengan perbandingan 3 : 5, kemudian campuran dilarutkan dalam aquades hingga volume 250 mL. Dari larutan tersebut diambil dua bagian yang sama banyak, masing-masing 25 mL kemudian dititrasikan dengan HCl encer. Larutan I : menggunakan indikator pp dan larutan II dengan indikator mo. Apabila banyaknya larutan HCl untuk titrasi kedua larutan tersebut masing-masing adalah a dan b mL, hitunglah perbandingan a dengan b.

**PENYELESAIAN :**

Diumpamakan, KOH = 3X mgram, maka KHCO<sub>3</sub> = 5X mgram

$$3X \text{ mgram KOH} = 3X/56 \text{ mmol}$$

$$5X \text{ mgram KHCO}_3 = 5X/100 = X/20 \text{ mmol}$$

Reaksi pencampuran :



$$3X/56 \quad X/20$$

Karena : Jumlah mol KOH > mol KHCO<sub>3</sub>,

maka campuran yang terbentuk terdiri dari K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan KOH sisa.

$$\text{K}_2\text{CO}_3 = X/20 \text{ mmol} = 2 \cdot X/20 \text{ mgrek} = X/10 \text{ mgrek}$$

$$\text{KOH sisa} = (3X/56 - 3X/60) \text{ mmol} = 3X (1/56 - 1/60) \text{ mgrek}$$

Dalam 25 mL larutan cuplikan, banyaknya

$$\begin{aligned} \bullet \text{ KOH sisa} &= 25/250 \cdot 3X (1/56 - 1/60) \\ &= 0,3 X (1/56 - 1/60) \text{ mgrek} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \bullet \text{ K}_2\text{CO}_3 &= 25/250 \cdot X/10 \\ &= X/100 \text{ mgrek} \end{aligned} \quad (2)$$

Dari titrasi :

$$\begin{aligned}
 \bullet \text{ KOH sisa} &= \text{volume HCl } (pp - mo) \\
 &= \{ ay - (by - ay) \} \text{ mgrek} \\
 &= y (2a - b) \text{ mgrek}
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\text{Sehingga } y (2a - b) = 0,3 X 9 \frac{1}{56} - \frac{1}{60} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 \bullet \text{ K}_2\text{CO}_3 &= 2 \cdot \text{volume HCl } mo \\
 &= 2 \cdot (by - ay) \\
 &= 2y (b - a)
 \end{aligned} \tag{5}$$

$$\text{Sehingga } X/100 = 2y (b - a) \tag{6}$$

$$b - a = X/200 y$$

$$\text{atau } b = X/200 y + a \tag{7}$$

Apabila persamaan 7 disubstitusikan ke pers. 4 :

$$\text{diperoleh } a = 3X/560 y,$$

$$\text{sehingga } b = X/200y + 3X/560 y$$

$$\text{dan } a : b = 3/560 : (1/200 + 3/560)$$

$$a : b \approx 1 : 2$$

## 2.9 Latihan dan Tugas

### Latihan:

1. Garam kalium tetraoksalat dihidrat dengan rumus kimia  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 3,37 gram garam tersebut dilarutkan dalam air sehingga volumenya = 780 mL. Hitunglah
  - a. Molaritas dan normalitas larutan yang terjadi,
  - b. Jumlah (mL) larutan 0,25 M KOH yang diperlukan untuk menetralkan 25 mL larutan garam tersebut,

- c. Molaritas larutan  $\text{KMnO}_4$  yang pada suasana asam 10,2 mL larutannya dapat mengoksidasi sempurna 15 mL larutan garam oksalat tersebut.
2. Di laboratorium seorang mahasiswa akan membuat 500 mL larutan HCl 0,1N. Untuk maksud tersebut ia mengencerkan 3,9 mL HCl pekat yang kerapatan dan kadarnya berturut-turut 1,29 gr/mL dan 39,71 % b/b hingga volumenya tepat 500 ml. Larutan hasil pengenceran digunakan untuk menitrasi 25 ml larutan basa lemah MOH ( $K_b = 1,82 \cdot 10^{-5}$ ) yang pH-nya 11,13.
- Hitunglah faktor normalitas larutan HCl encer ! (4 tempat desimal)
  - Hitunglah molaritas larutan MOH mula-mula !
  - Hitunglah pH setengah netral larutan yang dititrasi ! Beri ulasan tentang harga tersebut !
  - Berapa ml larutan HCl yang telah digunakan untuk menitrasi MOH, pada saat pH larutan 3,303 ?
3. Di laboratorium seorang mahasiswa akan melakukan titrasi suatu basa lemah MOH dengan asam kuat HCl yang memiliki kerapatan 1,29 gr/ml dan kadar 39,71 % berat.
- Hitung konsentrasi HCl pekat !
  - Bila 3,57 ml HCl pekat tersebut diencerkan hingga volume 250 mL, berapa konsentrasi HCl encer dan volume yang diperlukan untuk menitrasi 25 ml MOH ( $K_b = 1,82 \cdot 10^{-5}$ ) yang pH-nya = 11,13
  - Hitunglah pH larutan pada saat titik ekuivalen !
4. Suatu cuplikan berbentuk serbuk, dalam larutan encer bersifat alkali, yang dimungkinkan adalah salah satu campuran  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dan KOH atau  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{KHCO}_3$ . Hitunglah jumlah persen masing-masing komponen dalam campuran tersebut, apabila diperoleh data sebagai berikut:

Pada titrasi dengan indikator pp dari larutan yang mengandung 1,5 gram cuplikan dapat bereaksi dengan 26,27 mL larutan HCl 0,3333 N; dan dengan indikator mo dari larutan yang mengandung cuplikan dengan berat tersebut memerlukan HCl sebanyak 59,17 mL.

5. Kristal KOH 0,35 gram dimasukkan ke dalam 25 mL larutan KHCO<sub>3</sub> 0,25 N. Setelah larutan menjadi homogen, kemudian dititrasi dengan HCl standar 0,1 N dengan faktor normalitas 1,25. Titrasi dikerjakan dengan pemakaian indikator pp selanjutnya dengan mo. Hitunglah:
- Perbandingan volume HCl yang diperlukan pada titrasi dengan indikator pp dan mo,
  - Berapa pH larutan diakhir titrasi dengan indikator pp dan akhir titrasoi dengan indikator mo.

(Jawaban latihan 2.9 lihat lampiran 2)

**Soal-soal (dan Tugas):**

- Ke dalam 1 liter aquades ditambahkan berturut-turut 50 mL KOH 1,002 N; 31,21 mL HCl 0,1 N dan 98,53 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M.
  - Bagaimana sifat larutan yang terbentuk (asam/alkalis) ?
  - Berapa mL larutan asam/basa 0,333 N yang dibutuhkan untuk menetralkan larutan di atas ?
- Suatu indikator asam lemah monobasa didalam larutan asam tidak berwarna, dan berwarna biru pada kondisi basa. Apabila warna biru tampak saat 2/5 bagian indikator telah berubah menjadi ion-ionnya, dan saat itu besarnya pH larutan adalah 10,4, tentukan tetapan ionisasi indikator tersebut !
- Seorang mahasiswa menitrasi larutan basa lemah MOH dengan larutan HCl encer. Pada saat penambahan HCl mencapai 15 mL larutan memiliki pH

9,4265; pada saat penambahan HCl sampai 32,5 mL pH larutan mencapai 8,4375. Apabila besarnya konsentrasi garam pada titik ekuivalen =  $9,6 \cdot 10^{-2}$  M, hitunglah:

- a. Tetapan ionisasi basa dan pH larutan pada titik ekuivalen,
  - b. Berapa mL larutan HCl yang telah ditambahkan pada saat pH larutan mencapai 2,2108
4. Suatu sampel CaO dibiarkan terpapar dengan udara yang kemudian menyerap  $\text{CO}_2$  membentuk  $\text{CaCO}_3$ . Satu gram sampel akhir ini memiliki kuantitas yang setara dengan serbuk penetral sebanyak 34,88 miliekuivalen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Hitunglah persentase CaO bebas pada sampel awal dan persentase  $\text{CO}_2$  terserap.
  5. Suatu larutan dipreparasi dengan melarutkan 19,264 gram  $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ke dalam air dan diencerkan hingga 900 mL. Bila 50 mL larutan ini mampu dinetralkan oleh 35,0 mL larutan KOH,
    - a. Berapakan normalitas larutan,
    - b. Berapa gram jumlah asam sulfamat,  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , yang dibutuhkan untuk menetralkan tiap mL KOH.
  6. Sampel kalium ftalat,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , monobasa, yang memiliki berat 4,070 gram dititrasi dengan NaOH dan titrasi balik dengan HCl. NaOH yang diperlukan adalah 46,40 mL dan HCl 5,35 mL. Bila tiap mL HCl ekuivalen dengan 0,0160 gram  $\text{Na}_2\text{O}$ , berapakah volume  $\text{H}_2\text{O}$  atau 6,0 N NaOH yang harus ditambahkan ke dalam 500 mL NaOH di atas agar konsentrasinya menjadi 0,500 N ?



**BAB III****TITRASI PENGENDAPAN DAN/ATAU PEMBENTUKAN SENYAWA KOMPLEKS****TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM**

Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri, menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis

**TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS**

1. Mahasiswa bisa menjelaskan reaksi pengendapan dan definisi titrasi argentometri dengan memberikan contoh dan menuliskan persamaan reaksinya
2. Mahasiswa bisa melakukan titrasi argentometri dan menentukan titik akhir dari kurva titrasi
3. Mahasiswa bisa membedakan reaksi pengendapan dengan reaksi pembentukan kompleks
4. Mahasiswa mampu melakukan titrasi pengomplekan dengan EDTA dan aplikasinya

**BAB  
III**

**TITRASI PENGENDAPAN**

**DAN PEMBENTUKAN SENYAWA KOMPLEK**

Reaksi Pengendapan : Titrasi Argentometri

Penentuan Titik Akhir Titrasi Pengendapan

Reaksi Pembentukan Kompleks

Stabilitas Kompleks

Titrasi Pembentukan Senyawa Kompleks : EDTA

- Titrasi Pengomplekan Sederhana
- Titrasi dengan EDTA
- Kurva Titrasi
- Jenis-jenis Titrasi dengan EDTA
- Indikator Ion Logam

**3.1 Reaksi Pengendapan : Titrasi Argentometri**

Titrimetri pengendapan, yang didasarkan pada reaksi yang menghasilkan senyawa ionik dengan kelarutan rendah, merupakan teknik analisis tertua dalam sejarah analisis kimia. Satu aspek yang menjadi kendala dalam proses tersebut adalah laju pembentukan endapan yang lambat dan menjadi faktor yang mempersempit jumlah reagen pengendap dalam analisis titrimetri. Proses pengendapan terpenting dalam analisis ini menggunakan perak nitrat sebagai reagen pengendap, yang digunakan untuk analisis halogen, anion-anion mirip halogen ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ), merkaptan, asam lemak, dan beberapa anion anorganik divalen. Metode ini dikenal dengan **Titrasi Argentometri**. Pada bagian ini akan lebih jauh mengkaji titrasi argentometri, yang prinsip-prinsip analisisnya memberikan analogi pada aplikasi reagen pengendap lain.

**Kurva Titrasi.** Kurva titrasi pengendapan diperoleh dengan cara yang serupa dengan titrasi yang melibatkan asam kuat dan basa kuat. Perbedaan yang ada adalah penggunaan besaran konstanta hasil kali kelarutan,  $K_{sp}$  pada posisi  $K_w$ . Pada kurva dapat digambarkan bagaimana profil fungsi  $p$  ( $= -\log$ ) pada daerah sebelum, pada saat dan sesudah titik ekuivalen dicapai.

### Aplikasi Konsep dan Kurva Titrasi

#### Contoh titrasi argentometri:

Untuk memperjelas perhitungan dalam titrasi argentometri, berikut dilakukan titrasi terhadap 100 mL NaCl 0,1 M dan 100 ml NaI dengan 0,1 M  $\text{AgNO}_3$ . Perubahan konsentrasi ion selama titrasi dapat digambarkan secara jelas pada profil kurva titrasinya. Berikut adalah perhitungan tahap demi tahap titrasi :

- $K_{sp} \text{AgNO}_3$  pada suhu ruang  $= 1,2 \cdot 10^{-10}$  ;
- Konsentrasi awal ion klorida,  $[\text{Cl}^-] = 0,1$  mol/liter, atau  $p\text{Cl}^- = 1$ ; Pada saat penambahan 50 mL 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  , menyisakan 50 mL 0,1 M NaCl di dalam volume total 150 mL  $= 50 \times 0,1 / 150 = 3,33 \cdot 10^{-2}$  mol/liter atau  $p\text{Cl}^- = 1,48$ ;
- Pada penambahan 90 mL  $\text{AgNO}_3$  ,  $[\text{Cl}^-] = 10 \times 0,1 / 190 = 5,3 \cdot 10^{-3}$  mol/liter atau  $p\text{Cl}^- = 2,28$ .

$$a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} \approx [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,2 \cdot 10^{-10} = K_{sp} \text{AgCl}$$

$$\text{atau } p\text{Ag}^+ + p\text{Cl}^- = 9,92 = p\text{AgCl}$$

sehingga  $p\text{Cl}^- = 1,48$  dan  $p\text{Ag}^+ = 9,92 - 1,48 = 8,44$

- Pada titik ekuivalen :

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

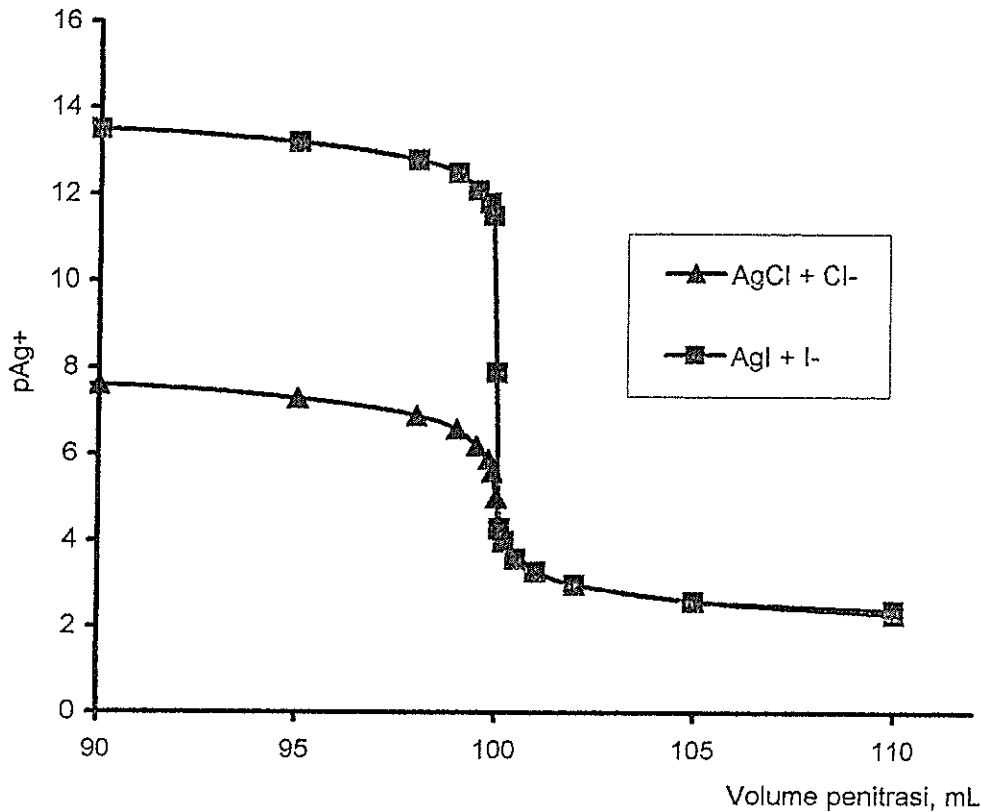
$$p\text{Ag}^+ = p\text{Cl}^- = \frac{1}{2} p\text{AgCl} = 4,96$$

- Pada penambahan 100,1 mL  $\text{AgNO}_3$ ,  $[\text{Ag}^+] = 0,1 \times 0,1 / 200,1 = 5 \cdot 10^{-5}$   
atau  $\text{pAg}^+ = 4,30$ ;  $\text{pCl}^- = \text{pAgCl} - \text{pAg}^+ = 9,22 - 4,30 = 5,62$

Selengkapnya, hingga penambahan 110 mL  $\text{AgNO}_3$  dan perhitungan serupa untuk titrasi ion iodida ( $K_{\text{sp AgI}} = 1,7 \cdot 10^{-16}$ ) disajikan pada tabel 3.1 berikut.

**Tabel 3.1** Titrasi 0,1 M NaCl dan 0,1 M KI masing-masing 100 mL dengan  $\text{AgNO}_3$  0,1 M ( $K_{\text{sp AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$  dan  $K_{\text{sp AgI}} = 1,7 \cdot 10^{-16}$ )

mL $\text{AgNO}_3$ 0,1 M	Titrasi klorida		Titrasi iodida	
	pCl <sup>-</sup>	pAg <sup>+</sup>	pI <sup>-</sup>	pAg <sup>+</sup>
0	1,0	-	1,0	-
50	1,5	8,4	1,5	14,3
90	2,3	7,6	2,3	13,5
95	2,6	7,3	2,6	1,2
98	3,0	6,9	3,0	12,8
99	3,3	6,6	3,3	12,5
99,5	3,7	6,2	3,7	12,1
99,8	4,0	5,9	4,0	11,8
99,9	4,3	5,6	4,3	11,5
100,0	5,0	5,0	7,9	7,9
100,1	5,6	4,3	11,5	4,3
100,2	5,9	4,0	12,2	3,6
100,5	6,3	3,6	12,5	3,3
102,0	6,6	3,3	12,8	3,0
105,0	7,3	2,6	13,2	2,6
110,0	7,6	2,3	13,5	2,4



**Gambar 3.1** Kurva titrasi NaCl 0,1 M dan KI 0,1 M masing-masing 100 ml dengan AgNO<sub>3</sub> 0,1 M

### 3.2 Penentuan Titik Akhir Titrasi

Penentuan titik akhir titrasi dapat dilakukan dengan beberapa cara; indikator kimiawi, potensiometrik dan amperometrik. Titik akhir titrasi potensiometrik didasarkan pada pengukuran potensial elektroda Ag yang dicelupkan di dalam larutan analit. Titik akhir titrasi amperometrik dilakukan dengan pengukuran arus yang muncul dan mengalir di antara elektroda-elektroda Ag yang dicelupkan di dalam larutan analit.

Indikator kimiawi biasanya ditandai dengan adanya perubahan warna atau muncul atau hilangnya kekeruhan larutan yang dititrasi. Untuk titrasi pengendapan diperlukan syarat yang analog dengan syarat indikator titrasi netralisasi; (i) perubahan

warna reagen atau analit pada rentang harga *fungsi p* yang sempit, (ii) perubahan warna tersebut terjadi pada daerah perubahan tajam dari kurva titrasi analit.

**Pembentukan Endapan Berwarna : Metode Mohr.** Metode menggunakan natrium kromat sebagai indikator argentometrik penentuan ion klorida, bromida dan ion sianida dengan cara mereaksikannya dengan ion perak membentuk endapan merah bata dari perak kromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Konsentrasi ion perak pada titrasi ion klorida dengan ion perak, saat ekuivalen, diberikan dengan

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-10}} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Konsentrasi ion kromat yang diperlukan untuk memulai pembentukan perak kromat pada kondisi tersebut dapat dihitung dari harga  $K_{sp}$  perak kromat,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{(1,35 \cdot 10^{-5})^2} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Pada prinsipnya harga ini adalah jumlah ion kromat yang harus ditambahkan pada larutan untuk menghasilkan endapan berwarna merah bata tepat setelah titik ekuivalen dicapai. Realita menunjukkan bahwa konsentrasi sebesar harga di atas akan memberikan warna kuning pada larutan sehingga pembentukan warna merah bata perak kromat tak dapat segera dideteksi. Untuk mengantisipasi hal tersebut digunakan konsentrasi ion kromat yang lebih rendah, sehingga diperlukan  $\text{AgNO}_3$  yang lebih banyak untuk membentuk endapan perak kromat yang teramati secara visual. Akibat dari keadaan ini adalah adanya kesalahan titrasi yang lebih besar. Koreksi terhadap kesalahan titrasi dapat dilakukan dengan melakukan titrasi terhadap larutan blanko suspensi kalsium karbonat bebas klorida, atau dengan melakukan standarisasi larutan perak nitrat dengan  $\text{NaCl}$  kualitas standar primer. Teknik ini sekaligus memperbaiki ketajaman analisis dalam mendeteksi munculnya warna.

Titrasi Mohr harus dilakukan pada pH 7 – 10 karena ion kromat merupakan basa konjugasi dari asam lemah, asam kromat. Pada kondisi yang lebih asidik,

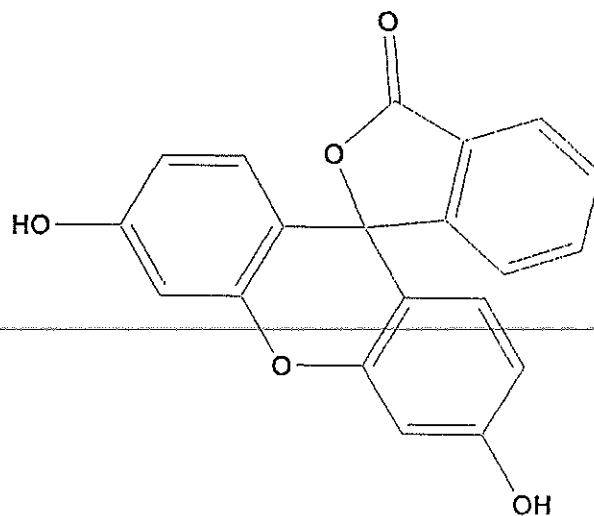
konsentrasi ion kromat terlalu rendah untuk menghasilkan endapan pada titik ekuivalen.

**Indikator Adsorpsi: Metode Fajans.** Indikator adsorpsi adalah senyawa organik yang cenderung teradsorpsi ke permukaan padatan pada titrasi pengendapan. Adsorpsi ini harus terjadi di dekat titik ekuivalen dan tidak hanya menghasilkan perubahan warna tetapi juga transfer warna dari larutan ke padatan (atau sebaliknya). Contoh dari indikator adsorpsi yang sangat khas adalah *fluorescein* yang sering digunakan pada titrasi klorida dengan perak nitrat. Di dalam larutan berair, *fluorescein* terdissosiasi parsial menjadi ion hidronium dan ion fluoresinat yang berwarna kuning-hijau. Ion fluoresinat membentuk garam perak yang berwarna merah menyala.

[ Rumus Struktur Fluorescein ]

[ Struktur Tiga Dimensi Fluorescein ]

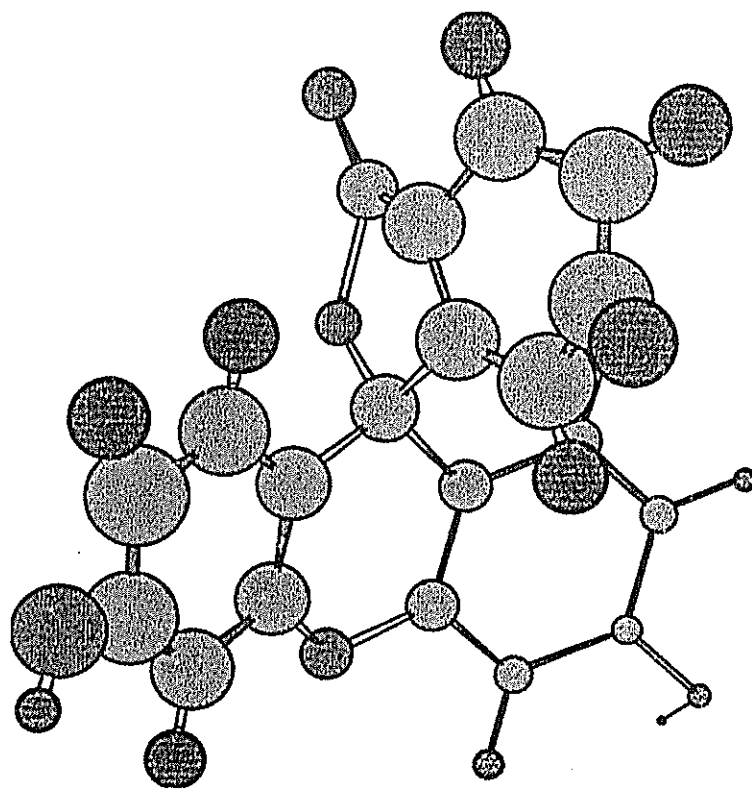
[ Daftar Indikator Adsorpsi ]



Referensi : Program aplikasi dari [www.camsoft.com](http://www.camsoft.com).

Komunikasi via e-mail : [support@camsoft.com](mailto:support@camsoft.com)

Gambar 3.2 Struktur molekul *fluorescein*



Referensi : Program aplikasi dari [www.camsoft.com](http://www.camsoft.com).

Komunikasi via e-mail : [support@camsoft.com](mailto:support@camsoft.com)

**Gambar 3.3** Struktur tiga dimensi molekul *fluorescein*

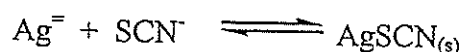
Pada tahap awal titrasi, partikel koloid perak klorida akan bermuatan negatif karena menyerap secara selektif ion-ion klorida. Anion-anion berwarna ini bertolakan terhadap permukaan karena gaya repulsi elektrostatis dan menghasilkan warna kuning-hijau larutan. Setelah titik ekuivalen partikel AgCl akan mengadsorpsi ion Ag sehingga bermuatan positif. Anion fluoresinat kemudian tertarik menuju lapisan dan mengelilingi setiap partikel koloid perak klorida. Interaksi ini menghasilkan warna merah perak fluoresinat di lapisan permukaan larutan yang melingkungi padatan. Satu poin penting dari fenomena ini bahwa perubahan warna tersebut adalah suatu proses adsorpsi (bukan pengendapan) karena  $K_{sp}$  perak fluoresinat tak pernah terlewati. Adsorpsi ini bersifat reversibel dan pewarna tersebut dapat didesorpsi dengan titrasi balik

menggunakan ion klorida. Titrasi–titrasi yang melibatkan indikator adsorpsi berlangsung cepat, akurat, dan *reliable* tetapi terbatas pada proses yang menghasilkan endapan koloidal dengan cepat.

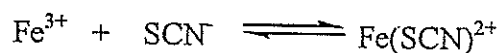
Tabel 3.2 Beberapa Indikator Adsorpsi: sifat dan kegunaannya

Indikator	Penggunaan	Perubahan Warna	Keterangan
Fluorescein	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ dengan $\text{Ag}^+$	dari hijau-kekuningan menjadi merah muda	larutan netral atau basa lemah
Dichloro-(R)-fluorescein	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{BO}_3^-$ dengan $\text{Ag}^+$	dari hijau-kekuningan menjadi merah	rentang pH: 4,4 - 7
Tetrabromo-(R)-fluorescein (eosin)	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ dengan $\text{Ag}^+$	merah muda menjadi ungu- kemerahan	disarankan dalam larutan asam asetat
Dichloro-(P)-tetraiodo-(R)-fluorescein (rose bengal)	$\text{I}^-$ dengan kehadiran $\text{Cl}^-$ dengan $\text{Ag}^+$	merah menjadi ungu (purple)	lebih akurat bila ditambah ammonium karbonat
Di-iodo-(R) – dimethyl-(R)-fluorescein	$\text{I}^-$ dengan $\text{Ag}^+$	Oranye-merah menjadi biru-merah	rentang pH bermanfaat 4 - 7
Tartrazine	$\text{Ag}^+$ dengan $\text{I}^-$ atau $\text{SCN}^-$ , $\text{I}^-$ + $\text{Cl}^-$ dengan $\text{Ag}^+$ eksese dan titrasi baik dengan $\text{I}^-$	tak berwarna menjadi hijau	-
Sodium alizarin suiphonate (alizarin red S)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , $\text{MoO}_4^-$ dengan $\text{Pb}^{2+}$	Kuning menjadi merah muda	larutan netral
Rhodamine 6G	$\text{Ag}^+$ dengan $\text{Br}^-$	Oranye-merah muda menjadi ungu kemerahan	terbaik dalam $\text{HNO}_3$ encer
Phenosafranine	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ dengan $\text{Ag}^+$ dan $\text{Ag}^+$ dengan $\text{Br}^-$	endapan merah menjadi biru endapan biru menjadi merah	ada perubahan warna reversibel dan menyolok

**Pembentukan Senyawa Berwarna Terlarut: Metode Volhard.** Pada metode Volhard ion perak dititrasi dengan larutan standar tiosianat dan ion ferri berperan sebagai indikator :



Larutan akan berubah berwarna merah pada penambahan berlebih ion tiosianat:

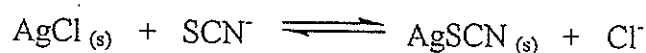


$$\text{dengan } K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 1,05 \cdot 10^3$$

Titration harus dilakukan pada pH asidik untuk menghindari pengendapan ion ferri sebagai oksida terhidratnya.

Penerapan metode Volhard antara lain adalah penentuan tak langsung ion halida. Sejumlah eksek tertentu larutan standar perak nitrat ditambahkan ke dalam sampel, dan kelebihan ion perak ditentukan dengan metode titrasi balik menggunakan larutan standar tiosianat. Kondisi asam dari metode Volhard ini menonjolkan keuntungan metode ini dibandingkan metode lain dalam penentuan halida; ion-ion karbonat, oksalat dan arsenat tidak memberikan interferensi analisis ion halida (karena ion-ion tersebut membentuk garam perak yang sedikit larut dalam media netral dan tak larut dalam kondisi asam).

Perak klorida bersifat lebih mudah larut dibandingkan perak tiosianat, sehingga dalam penentuan klorida, dengan metode Volhard, reaksi



berlangsung terus hingga mendekati akhir titrasi balik ion perak eksek. Reaksi ini menyebabkan indikasi titik ekuivalen kurang tegas dan cenderung menimbulkan konsumsi ion tiosianat secara berlebihan. Kesalahan titrasi ini dapat dikondisikan dengan menyaring perak klorida sebelum melakukan titrasi balik. Filtrasi tidak

diperlukan bila analisis ini ditujukan untuk ion halida lain karena ion halida lain ini akan membentuk garam perak yang kurang larut dibandingkan peak tiosianat.

**Metode Turbiditas.** Suatu reaksi memungkinkan menghasilkan produk yang bersifat memperkeruh larutan. Munculnya kekeruhan larutan ini dapat digunakan untuk menandai akhir dari suatu reaksi; seperti metode Liebig pada penentuan sianida. Pada metode ini suatu larutan standar NaCl dititrasi dengan larutan perak nitrat atau sebaliknya. Pada kondisi tertentu indikator tidak perlu ditambahkan karena munculnya kekeruhan yang disebabkan oleh penambahan sejumlah kecil larutan tertentu ke dalam larutan lain yang dapat menandai titik akhir titrasi.

### 3.3 Reaksi Pembentukan Kompleks

**Pendahuluan.** Sebagian besar ion logam merupakan spesies yang memiliki kemampuan bereaksi dengan pasangan elektron dari suatu spesies donor (ligan). Reaksi tersebut dikenal sebagai reaksi kompleksasi. Spesies donor dapat berupa ion atau molekul yang mampu membentuk ikatan kovalen dengan suatu kation atau atom logam netral dengan cara mendonorkan sebuah pasangan elektron untuk digunakan bersama. Jumlah ikatan kovalen yang dibentuk dikenal sebagai bilangan koordinasi.

Reaksi kompleksasi melibatkan penggantian satu atau lebih molekul pelarut yang terkoordinasi dengan gugus nukleofilik lain. Di dalam sistem larutan air reaksi ini dapat digambarkan sebagai :



Penggantian secara berturut molekul air oleh gugus ligan dapat berlangsung terus hingga membentuk kompleks  $ML_n$ . Indeks n merupakan bilangan koordinasi senyawa kompleks, dan menggambarkan jumlah maksimum ligan monodentat yang dapat terikat.

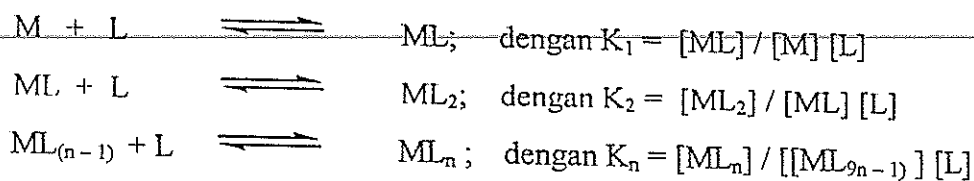
Suatu ligan monodentat adalah ligan dengan sebuah pasangan elektron yang didonorkan pada spesies lain. Dengan membedakan jumlah pasangan elektron bebas yang dimiliki dan didonorkan kepada spesies penerima ini dapat kita bedakan adanya

ligan bidentat, tridentat dan seterusnya, yang tergolong dalam ligan polidentat. Kompleks dengan bilangan koordinasi 6, seperti kompleks dari kation Co (III) dibentuk dari koordinasi dengan molekul EDTA (bidentat). Tiap molekul EDTA terikat pada ion logam melalui pasangan elektron bebas dari dua atom nitrogen molekul tersebut. Proses ini menghasilkan tiga cincin beranggota lima yang masing-masing memiliki ion logam pusat. Proses pembentukan cincin ini disebut *chelation*, dan ligan pembentuknya disebut pengkelat.

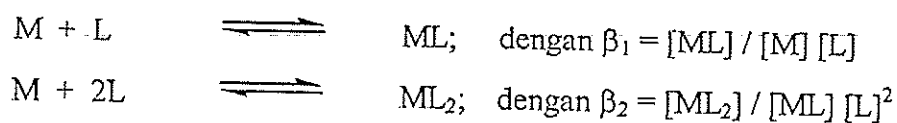
Senyawa kompleks dapat mengandung lebih dari satu jenis ion logam pusat, yaitu dua ion logam (kompleks *binuclear*) atau lebih dari dua ion logam pusat (kompleks *polynuclear*). Proses pembentukan kompleks polinuklir ini terutama terjadi pada konsentrasi ion logam yang tinggi. Contoh dari fenomena ini adalah interaksi dari ion  $Zn^{2+}$  dengan ion  $Cl^-$  membentuk kompleks binuklir  $[Zn_2Cl_6]^{2-}$  disamping spesies sederhana  $ZnCl_3^-$  dan  $ZnCl_4^{2-}$ .

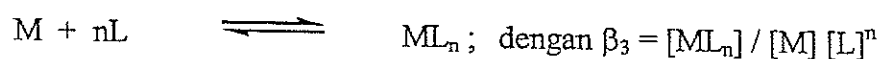
### 3.4 Stabilitas Kompleks

Stabilitas termodinamik suatu spesies diukur dari seberapa mungkin spesies tersebut terbentuk dari spesies lain pada kondisi tertentu dan sistem mencapai kesetimbangan. Bila suatu ion logam M berada dalam larutan bersama ligan monodentat L, maka sistem dapat digambarkan dengan kesetimbangan berikut (untuk penyederhanaan sistem, molekul air yang terkoordinasi tidak dituliskan):



Konstanta kesetimbangan  $K_1, K_2, \dots, K_n$  adalah konstanta kesetimbangan *step-wise* (tahap). Cara alternatif dalam menggambarkan kesetimbangan kompleks adalah





Konstanta kesetimbangan  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  adalah konstanta kesetimbangan *overall* dan memiliki hubungan dengan  $K$  sebagai

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

dengan asumsi bahwa tidak ada produk reaksi yang tak larut maupun terbentuknya kompleks multiinti. Harga konstanta di atas sangat berguna dalam menghitung konsentrasi spesies kompleks yang dibentuk oleh suatu logam dalam campuran kesetimbangan. Faktor-faktor yang mempengaruhi stabilitas kompleks meliputi hal-hal berikut.

**Kemampuan Logam Membentuk Kompleks.** Kemampuan relatif logam-logam membentuk kompleks digambarkan dengan klasifikasi Schwarzenbach. Pengategorian ini didasarkan pada penggolongan logam ke dalam asam Lewis kelas A dan kelas B. Logam-logam kelas A dibedakan dari urutan afinitas logam (dalam air) terhadap ion halogen  $F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$ , dan membentuk kompleks paling stabil dengan anggota pertama tiap golongan atom donor dalam tabel periodik (N, O dan F). Kelompok logam kelas B bereaksi segera dengan  $I^-$  dari pada  $F^-$  dalam larutan berair dan membentuk kompleks paling stabil dengan atom donor kedua dari tiap golongan (P, S, Cl). Klasifikasi Schwarzenbach membuat kategori ion logam akseptor :

1. Kation-kation yang memiliki konfigurasi gas mulia. Logam alkali, alkali tanah dan aluminium termasuk golongan ini dan masuk kategori sifat akseptor kelas A.
2. Kation-kation yang memiliki subkulit d yang terisi penuh (kelas B). Kation-kation dalam golongan ini antara lain Cu(I), Ag(I) dan Au(I). Ion-ion ini memiliki karakter polarisasi yang kuat yang membentuk kompleks dengan karakter kovalen yang cukup kuat. Kompleks yang terbentuk semakin stabil

bila konfigurasi elektron semakin mirip gas mulia dan semakin kurang elektronegatif atom donor ligan.

3. Ion logam transisi dengan subkulid d yang kurang lengkap terisi elektron.

Konsep asam basa keras dan lunak juga berguna dalam mengkaakterisasi perilaku kelas A dan B. **Basa lunak** dapat digambarkan sebagai basa dengan atom donor yang sangat mudah terpolarisasi dan elektronegativitas yang rendah, mudah teroksidasi, terasosiasi dengan orbital kosong energi rendah. Dengan kata lain, elektron atom donor mudah terdistorsi. **Basa keras** memiliki karakter yang berlawanan dengan sifat di atas; atom donor kurang mampu terpolarisasi dan memiliki elektronegativitas yang tinggi; sulit untuk direduksi dan terasosiasi dengan orbital kosong energi tinggi. Atas dasar tinjauan konsep ini, akseptor kelas A cenderung berikatan dengan basa keras, dan sebaliknya kelas B.

Akseptor kelas A menunjukkan karakter ukuran yang kecil, tingkat oksidasi positif yang besar dan tak ada elektron lapisan luar yang tereksitasi dengan mudah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Akseptor ini disebut sebagai **asam keras**, yang kurang mampu terpolarisasi. Karakter yang berlawanan dengan sifat di atas disebut **asam lunak**. Secara umum dapat dikemukakan bahwa asam keras berasosiasi dengan basa keras dan asam lunak dengan basa lunak.

**Karakteristik Logam.** Karakteristik ini meliputi (i) kekuatan basa ligan, (ii) sifat pengkelat, (iii) dan efek strik. Dari ketiganya, karakter sebagai pengkelat memiliki peran menonjol dalam aplikasi analisis. Kompleks dalam bentuk kelat memiliki faktor stabilitas yang jauh lebih baik dari pada kompleks tanpa pengkelat.

### 3.5 Titrasi Pembentukan Senyawa Kompleks : EDTA

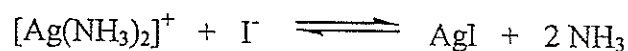
#### 3.5.1 Titrasi Pengomplekan Sederhana

Suatu aplikasi titrasi pengomplekan sederhana adalah titrasi sianida dengan larutan perak nitrat (Metode Liebig). Apabila larutan perak nitrat ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung ion sianida akan terbentuk endapan putih sesaat setelah kedua larutan saling kontak. Endapan ini akan segera terlarut apabila dilakukan pengadukan, terbentuk senyawa kompleks sianida yang stabil :



Bila reaksi di atas berlangsung sempurna, penambahan larutan perak nitrat berikutnya akan membentuk endapan tak larut, perak sianargentat (perak sianida tak larut). Terbentuknya endapan ini menandai titik akhir pada titrasi sianida dengan larutan perak nitrat. Sedikit kesulitan yang ditemui dalam memperoleh titik akhir titrasi yang tajam adalah lambatnya perak sianida untuk terlarut kembali sehingga titrasi cukup memakan waktu.

Pada modifikasi Deniges, ion iodida digunakan sebagai indikator dan larutan amonia ditambahkan untuk melarutkan perak sianida. Keduanya ditambahkan sebelum titrasi dimulai, dan pembentukan perak iodida yang keruh menjadi indikasi akhir titrasi :



Selama titrasi perak iodida selalu ada hingga titik ekuivalen tercapai

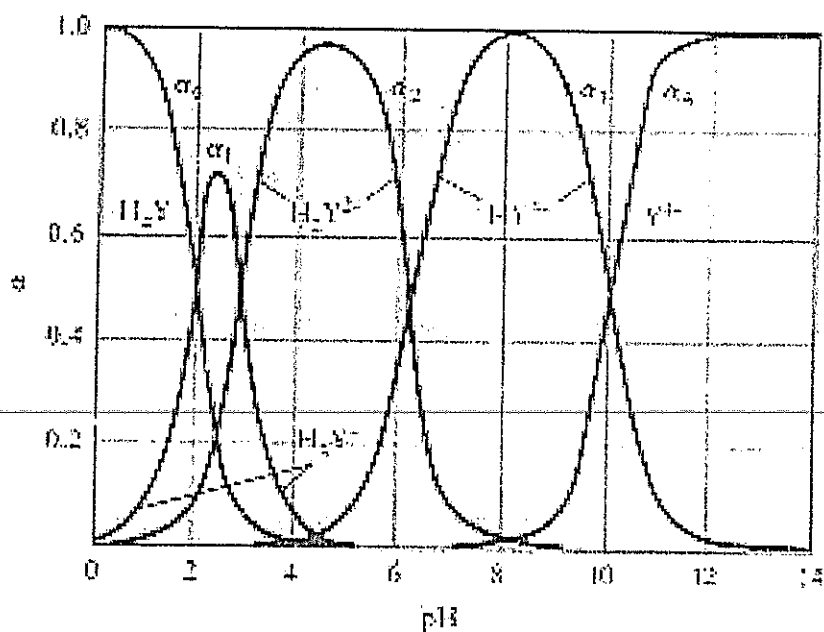
Metode ini juga bisa diaplikasikan pada analisis perak halida dengan prosedur pelarutan dalam larutan sianida berlebih dan melakukan titrasi balik dengan larutan standar perak nitrat; analisis tak langsung penentuan logam-logam seperti Ni, Co, Zn yang membentuk kompleks stabil dengan ion sianida.

### 3.5.2 Titrasi dengan EDTA.

Asam etilendiamintetraasetat (EDTA) dipakai secara luas dalam titrasi pengomplekan. Molekul EDTA merupakan ligan heksadentat yang memiliki enam situs potensial untuk berikatan dengan ion logam; empat gugus karboksil dan dua gugus amino. Tiap gugus amino memiliki sepasang elektron tak berikatan.

[ Struktur Molekul EDTA ]  
 sebagaimana pada subbab I.1 di depan

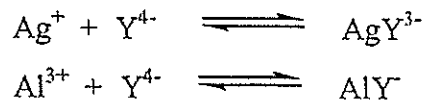
**Sifat Asidik EDTA.** Konstanta disosiasi gugus asam EDTA adalah  $K_1 = 1,02 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2 = 2,14 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_3 = 6,92 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$ . Harga dua konstanta pertama asam ini memiliki orde yang setara yang mengisyaratkan bahwa dua proton yang terlibat berdisosiasi dari dua sisi yang berlawanan dari molekul EDTA yang cukup panjang. Konsekuensi dari aspek ini, muatan negatif yang terbentuk ketika disosiasi pertama terjadi tidak memiliki pengaruh yang signifikan pada pelepasan proton kedua. Variasi spesies EDTA yang ada sering digambarkan sebagai  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$ , dan  $Y^{4-}$ . [ **Gambar 3.4** ] memberikan ilustrasi pada jumlah relatif spesies-spesies ini sebagai fungsi pH. Tampak tersirat bahwa  $H_2Y^{2-}$  dominan pada media asam (pH 3 – 6), dan pada pH > 10 spesies  $Y^{4-}$  yang menjadi komponen mayor.



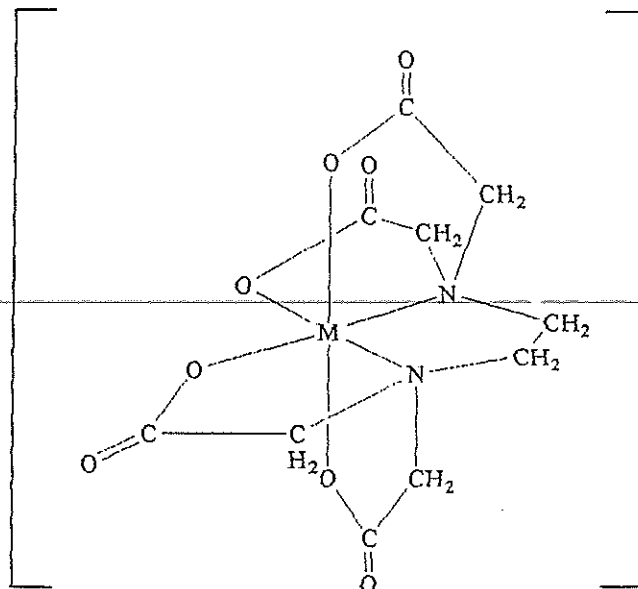
**Gambar 3.4** Komposisi larutan EDTA sebagai fungsi pH

**Reagensia.** EDTA bebas dan garam natrium dihidrat dari EDTA tersedia di pasaran sebagai bahan dengan kualitas reagensia. Asam bebas EDTA digunakan sebagai standar primer setelah melalui pemanasan beberapa jam pada 130 °C hingga 145 °C.

**Kompleks EDTA dengan Ion Logam.** Larutan EDTA digunakan sebagai titran yang potensial yang bereaksi dengan ion logam dengan perbandingan 1 : 1, seperti pada



EDTA membentuk kompleks dengan stabil dan tak diragukan bahwa kestabilan ini karena ion logam akan terkurung di dalam struktur mirip sangkar (cage-like-structure) dan terisolasi dari molekul pelarut, [ gambar 3.5 ].



Gambar 3.5 Struktur kelat logam/EDTA

Struktur kelat di atas memberikan ilustrasi kestabilan kompleks ion logam EDTA, ion logam divalen M terkurung di dalam *cage-like-structure* dan secara efektif terisolasi dari molekul pelarut. Tergambarkan adanya enam atom donor (4 atom O dan 2 atom N) terlibat dalam membentuk ikatan dengan ion logam divalen M.

**Konstanta Stabilitas Kompleks EDTA.** Stabilitas kompleks EDTA dikarakterisasi dari konstanta pembentukan  $K$  untuk persamaan reaksi :



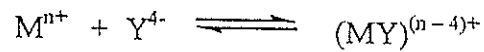
$$\text{dengan } K = \frac{[(MY)^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Beberapa harga konstanta stabilitas (sebagai  $\log K$ ) dari logam-logam dengan EDTA disajikan pada tabel 3.3.

**Tabel 3.3** Konstanta Stabilitas Kompleks Ion Logam-EDTA sebagai  $\log K^*)$

Ion logam	log K	Ion logam	log K	Ion logam	log K
Mg <sup>2+</sup>	8,7	Zn <sup>2+</sup>	16,7	La <sup>2+</sup>	15,7
Ca <sup>2+</sup>	10,7	Cd <sup>2+</sup>	16,6	Lu <sup>3+</sup>	20,0
Sr <sup>2+</sup>	8,6	Hg <sup>2+</sup>	21,9	Sc <sup>3+</sup>	23,1
Ba <sup>2+</sup>	7,8	Pb <sup>2+</sup>	18,0	G <sup>3+</sup>	20,5
Mn <sup>2+</sup>	13,8	Al <sup>3+</sup>	16,3	In <sup>3+</sup>	24,9
Fe <sup>2+</sup>	14,3	Fe <sup>3+</sup>	25,1	Th <sup>4+</sup>	23,2
Co <sup>2+</sup>	16,3	Y <sup>3+</sup>	18,2	Ag <sup>+</sup>	7,3
Ni <sup>2+</sup>	18,6	Cr <sup>3+</sup>	24,0	Li <sup>+</sup>	2,8
Cu <sup>2+</sup>	18,8	Ce <sup>3+</sup>	15,9	Na <sup>+</sup>	1,7

Reaksi pembentukan kompleks ion logam EDTA :



$$\text{dengan } K = \frac{[(MY)^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Asumsi yang diperhatikan untuk persamaan  $K$  di atas, bahwa kompleks terbentuk dari spesies EDTA yang terdissosiasi sempurna  $Y^{4-}$ . Pada pH rendah spesies lain dari EDTA dimungkinkan untuk ada di dalam larutan. Ion logam  $M^{n+}$  juga diasumsikan hanya terkompleks dengan EDTA disamping berada sebagai bentuk terhidrat dalam sistem pelarut air. Apabila asumsi di atas tidak dipenuhi maka sistem kompleks akan terpengaruhi oleh (i) pH dan keberadaan agen pengompleks lain dan konstanta stabilitas tidak lagi berharga tertentu, seperti tersaji pada tabel 3.3, melainkan merupakan konstanta stabilitas kondisional,  $K_H$ .

Pengaruh pH mewarnai perhitungan konstanta stabilitas kondisional. Harga  $K$  dihitung dari rasio  $K/\alpha$  dengan  $\alpha$  adalah rasio total EDTA tak terkompleks (dalam semua bentuk) terhadap EDTA dalam bentuk  $Y^{4-}$ .  $K_H$  dihitung dengan persamaan

$$\log K_H = \log K - \log \alpha$$

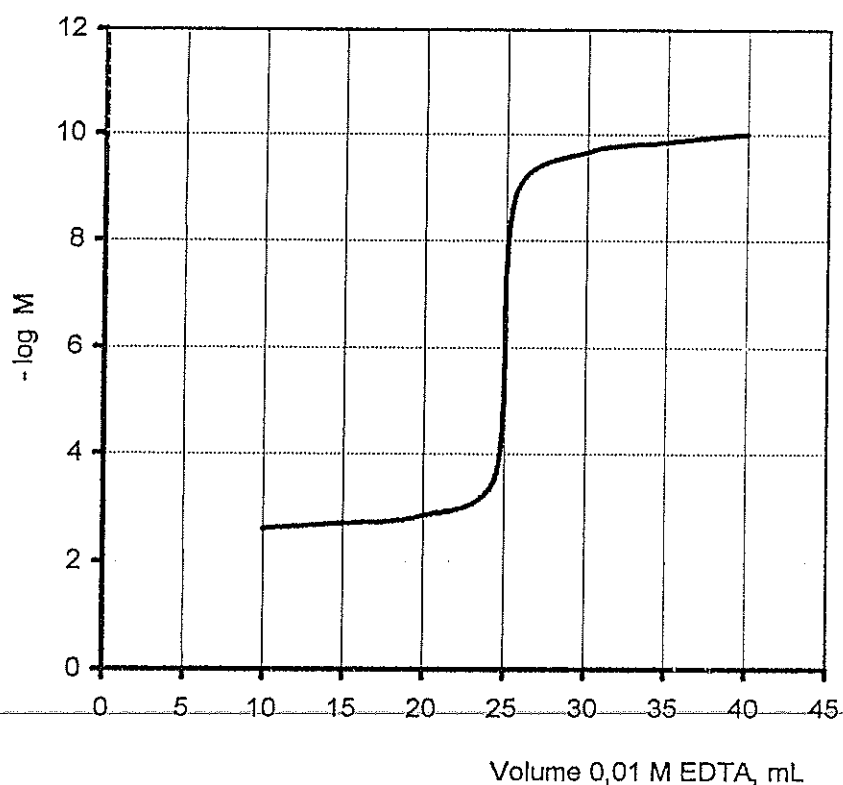
Harga  $\alpha$  dihitung dari  $K_{EDTA}$  dan bervariasi terhadap pH. Kurva  $\log \alpha$  terhadap pH menunjukkan variasi tersebut, dan  $\log \alpha = 18$  pada  $pH = 1$ ;  $\log \alpha = 0$  pada  $pH = 12$ .

Keberadaan agen pengompleks lain dalam larutan memberikan kontribusi pada rumus perhitungan  $K_H$ , faktor  $\beta$ .  $\beta$  merupakan ratio jumlah konsentrasi ion logam dalam bentuk kompleks lain (nonEDTA) terhadap jumlah ion logam sebagai bentuk terhidrat. Faktor  $\beta$  muncul dalam persamaan sebagai :

$$\log K_{II} = \log K - \log \alpha - \log \beta$$

### 3.5.3 Kurva Titrasi dengan EDTA

Apabila  $pM$  ( $= -\log [M^{n+}]$ ) dialurkan terhadap volume larutan EDTA yang telah ditambahkan kedalam larutan diperoleh kurva dengan alur yang memiliki titik infleksi (belok). Daerah infleksi ini menandai tercapainya ekivalensi titrasi larutan sampel oleh larutan EDTA, [ Gambar 3.6 ].



Gambar 3.6 Contoh Kurva Titrasi  $Ca^{2+}$  dengan 0,01 M EDTA

Titration with EDTA uses a metal indicator (sensitive ion indicator) to mark the end point. The metal indicator has a chelating group and usually also has a resonance system specific for the color of the substance. The indicator must form a complex with the specific metal ion, and have a color that is specific when free and different when the equivalence point is reached.

### 3.5.4 Jenis-jenis Titrasi dengan EDTA

Prosedur titrasi ion logam dengan EDTA dapat dikelompokkan dalam beberapa kategori :

**Titration Langsung.** Larutan yang mengandung ion logam dijaga pH-nya dengan perlakuan buffer pada pH tertentu dan dititrasi langsung dengan larutan EDTA. Dalam hal ini perlu ditambahkan agen pengompleks lain, seperti tartrat, sitrat, atau trietanolamin, untuk mencegah terbentuknya endapan hidroksida dari ion logam. Pada titik ekuivalen besarnya konsentrasi ion logam turun drastis dan ditandai dengan perubahan warna indikator.

**Titration Balik.** Beberapa logam tidak dapat dititrasi secara langsung dengan larutan EDTA. Keadaan ini bisa disebabkan oleh terbentuknya endapan saat titrasi berlangsung, membentuk kompleks lembam (*inert*), atau pemilihan indikator yang sesuai tidak ditemukan. Dalam keadaan seperti ini larutan EDTA diberikan secara berlebih, larutan di-*buffer* pada pH tertentu dan kelebihan larutan dititrasi balik dengan larutan ion logam standar. Beberapa ion logam yang memerlukan perlakuan seperti ini antara lain adalah larutan klorida dan sulfat dari ion  $Zn^{2+}$  dan  $Mg^{2+}$ . Titik akhir titrasi ditandai dengan penggunaan indikator logam yang memberikan respon terhadap ion logam standar yang digunakan.

**Titration Substitusi atau Penggantian.** Titrasi substitusi diterapkan untuk ion logam-logam yang tidak bereaksi dengan baik dengan indikator logam, atau ion-ion logam yang membentuk kompleks yang lebih stabil dari pada kompleks logam lain seperti  $Mg^{2+}$  dan  $Ca^{2+}$ . Kation  $M^{n+}$  yang akan ditentukan diberikan perlakuan dengan kompleks Mg-EDTA,



Jumlah  $Mg^{2+}$  yang dibebaskan proporsional dengan jumlah kation dalam sampel dan dapat dititrasi dengan larutan standar EDTA dengan indikator logam tetentu.

**Titration Alkalimetry.** Bila larutan disodium etilendiamintetra-asetat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , ditambahkan ke dalam larutan sampel, akan terbentuk kompleks dengan membebaskan ion hidronium (ion hidrogen):



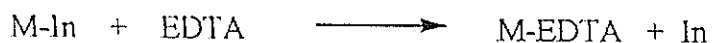
Ion  $\text{H}^+$  yang dilepaskan kemudian dititrasi dengan larutan standar  $\text{NaOH}$  dan indikator asam-basa. Prosedur dapat juga dikerjakan dengan pemberian campuran iodat-iodida. Iodin yang dibebaskan dititrasi dengan larutan standar tiosulfat.

### 3.5.5 Indikator Ion Logam

Salah satu faktor penting dalam titrasi adalah pemilihan indikator untuk menandai titik akhir titrasi. Syarat suatu indikator ion logam meliputi :

- Reaksi warna harus terjadi sebelum titik akhir titrasi tercapai, saat hampir semua ion logam terkompleks dengan EDTA,
- Reaksi warna harus khas dan selektif,
- Kompleks logam-indikator harus stabil sehingga warna dapat terbentuk secara tegas, tetapi kurang stabil dibandingkan kompleks logam-EDTA; untuk memastikan bahwa EDTA akan melepaskan ion logam dari bentuk kompleks logam-indikator. Perubahan kesetimbangan dari kompleks logam-indikator menjadi kompleks logam-EDTA harus tajam dan cepat,
- ~~Perbedaan warna antara indikator bebas dengan kompleks logam-indikator~~ harus mudah teramati,
- Indikator harus sensitif terhadap ion logam, sehingga warna muncul tepat di dekat titik ekuivalen,
- Semua syarat harus berada pada rentang pH dilakukannya titrasi.

**Pengamatan visual indikator ion logam.** Pada kompleks 1 : 1, penggunaan indikator ion logam pada titrasi EDTA dapat digambarkan dengan persamaan



Reaksi di atas akan berlangsung bila kompleks logam-indikator M-In kurang stabil dari pada kompleks logam-EDTA, M-EDTA. Kompleks M-In akan terdissosiasi dan selama titrasi ion logam akan dilepaskan untuk bereaksi membentuk kompleks ion logam-EDTA., menyisakan indikator dalam bentuk molekul bebas, In. Stabilitas kompleks logam-indikator dapat diekspresikan dalam persamaan

$$K_M = [M-In] / [M] [In]$$

**Beberapa contoh indikator.** Beberapa indikator visual metalokromik dikategorikan dalam tiga kelompok ; (i) senyawaan hidroksiazon, (ii) senyawaan fenolat dan trifenilmetan tersubstitusi OH, (iii) senyawaan yang mengandung gugus aminometildikarboksimetil : termasuk di dalamnya adalah senyawaan trifenilmetan.

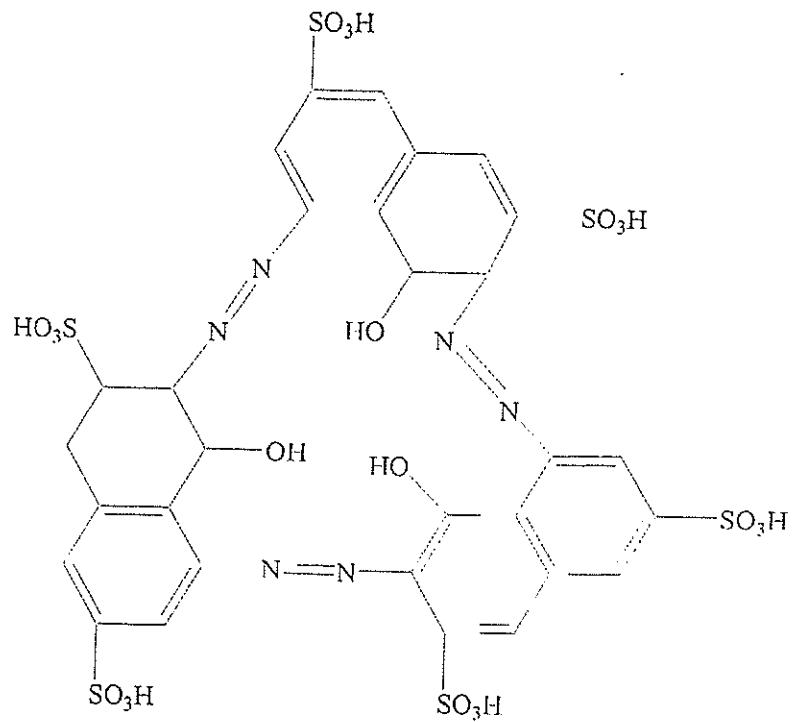
### *Calcichrome*

Nama resmi indikator adalah siklotris-7-(1-azo-8-hidroksinaftalen-3,6-di-asam sulfonat), memiliki struktur siklis yang tak biasa dan sangat selektif terhadap kalsium. Indikator ini tidak memberikan hasil yang memuaskan dalam titrasi dengan EDTA, tetapi akan sangat baik bila EDTA diganti dengan CDTA. Titrasi dengan CDTA akan memberikan hasil yang baik untuk analisis kalsium dengan keberadaan barium dan stronsium.

Keterangan :

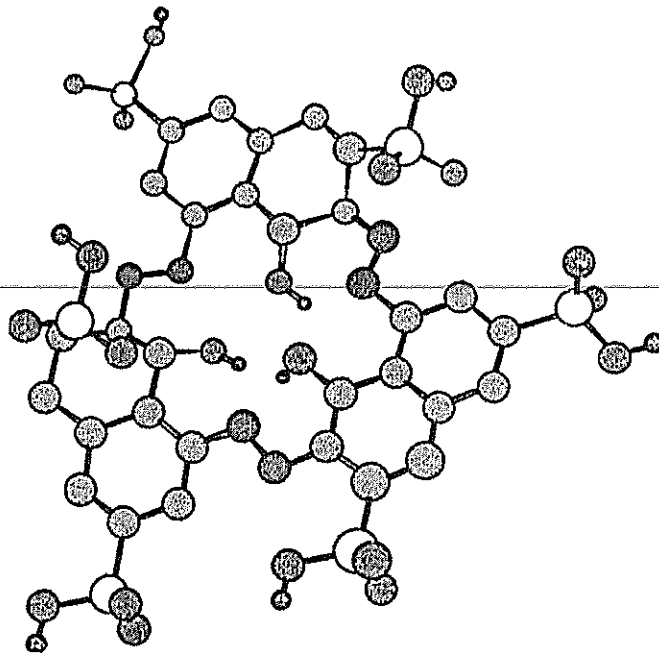
- |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| ⊙ (hitam) Atom karbon | ⊙ (biru) Atom N       |
| ⊙ (merah) Atom O      | ⊙ (hijau) Atom H      |
| ○ (kuning) Atom S     | ⊙ (hijau tua) Atom Na |

a. Struktur molekul :



Siklotris-7-(1-azo-8-hidroksinaftalen-3,6-di-asam sulfonat)

b. Struktur tiga dimensi :

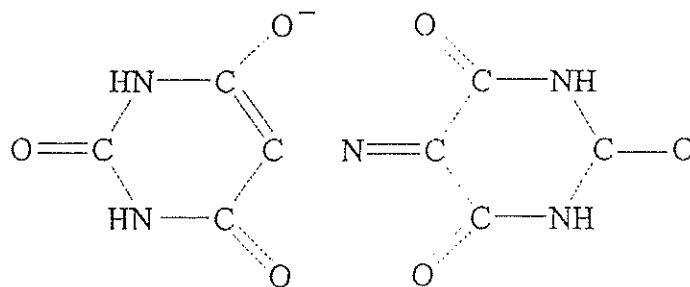


Gambar 3.7 Struktur molekul dan tiga dimensi indikator calcichrome

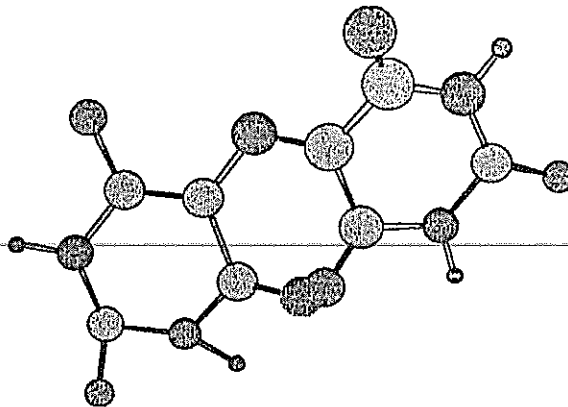
**Mureksida**

Larutan mureksida berwarna ungu-kemerahan pada pH sampai dengan 9 ( $H_4D^-$ ), ungu pada rentang pH 9 – 11 ( $H_3D_2^{2-}$ ), dan biru-violet pada pH di atas 11 ( $H_2D_3^{3-}$ ). Mureksida merupakan garam ammoniom dari asam furfurat dengan struktur anion seperti di bawah ini. Perubahan warna di atas dimungkinkan karena perpindahan proton pada gugus imido (4 buah gugus). Dua dari empat hidrogen asidik dapat direaksikan dengan alkali hidroksida. Anion ini pada pH 0 mampu mengikat proton menjadi asam furfurat yang berwarna kuning dan tidak stabil.

a. Struktur molekul :



b. Struktur tiga dimensi :



Gambar 3.8 Struktur molekul dan tiga dimensi mureksida

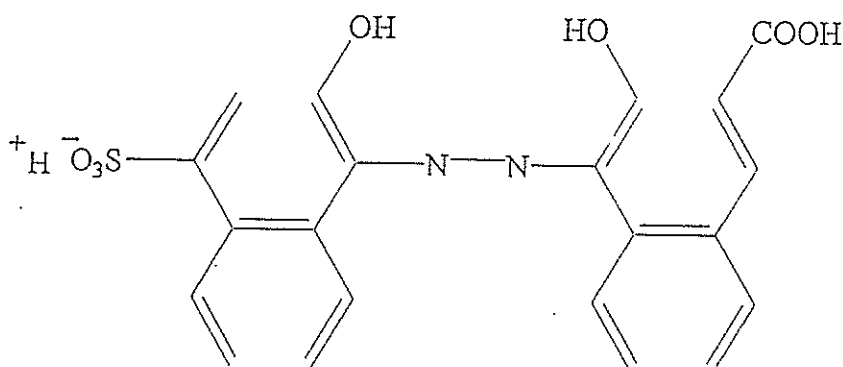
Mureksida membentuk kompleks dengan ion-ion logam, tetapi yang memberikan manfaat dalam analisis adalah rekasinya dengan ion dari logam Cu, Ni, Co, Ca dan

lantanoïd. Larutan dalam kondisi alkalis akan berwarna orange (untuk Cu), kuning (Ni dan Co) dan merah (Ca). Intensitas warna bervariasi terhadap pH.

*Indikator Patton and Reeder's*

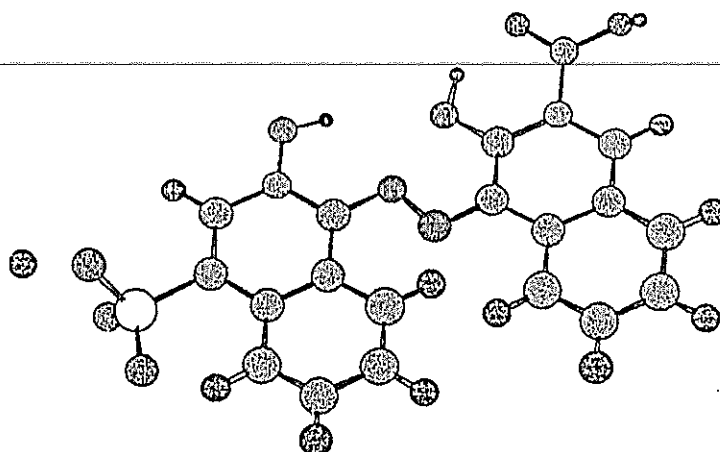
Indikator ini memiliki nama kimia 2-hidroksi-1-(2-hidroksi-4-sulfo-1-naftiazo)-3-asam naftonat, disingkat HHSNNA. Aplikasinya adalah untuk titrasi langsung kalsium, terutama dengan keberadaan magnesium. Apabila kalsium dititrasi dengan EDTA pada pH antara 12 – 14 akan diamati perubahan warna dari merah anggur menjadi biru. Indikator ini tidak cukup stabil pada kondisi alkalis.

a. Struktur molekul :



2-hidroksi-1-(2-hidroksi-4-sulfo-1-naftiazo)-3-asam naftonat

b. Struktur tiga dimensi :

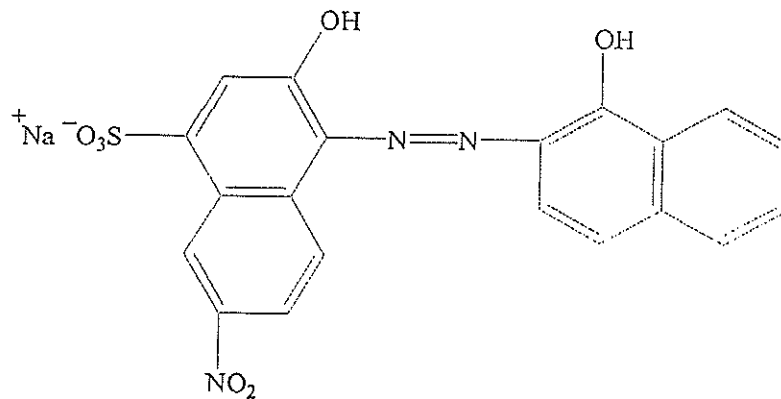


Gambar 3.9 Struktur molekul dan tiga dimensi Indikator Patton and Reeder's

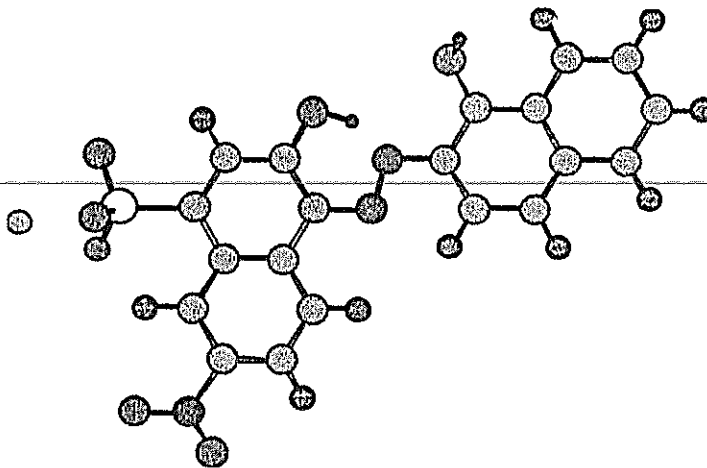
**Solochrome black**

*Solochrome black* atau *eriochrome black T* adalah molekul natrium 1-(1-hidroksi-2-naftilazo)-6nitro-2-naftol-4-sulfonat (II). Di dalam larutan asam cenderung membentuk produk polimer yang berwarna merah-coklat sehingga jarang digunakan pada titrasi EDTA untuk tingkat keasaman di bawah 6,5.

a. Struktur molekul:



b. Struktur tiga dimensi :



Gambar 3.10 Struktur molekul dan tiga dimensi *solochrome black*

Dua atom hidrogen pada gugus fenolat dipandang sebagai situs yang terdissosiasi, sehingga indikator ini dilambangkan sebagai  $H_2D^-$ .  $pK_a$  masing-masing dari kedua atom hidrogen yang dilepaskan adalah 6,3 dan 11,5. Di bawah pH 5,5 larutan indikator ini berwarna merah ( $H_2D^-$ ), dan antara pH 7 – 11 berwarna biru ( $HD^{2-}$ ) dan di atas pH 11,5 berwarna orange-kekuning-kuningan ( $D^{3-}$ ). Pada rentang pH 7 – 11 ini penambahan garam logam menghasilkan perubahan warna dari biru menjadi merah :

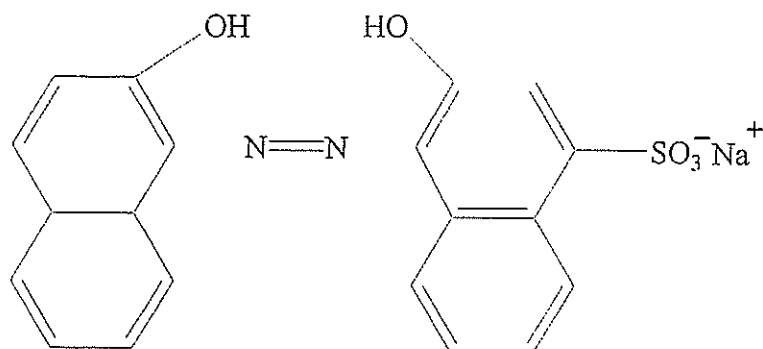


Perubahan warna tersebut dapat diamati pada penambahan ion-ion logam Mg, Zn, Cd, Hg, Pb, Cu, Al, Fe, Ti, Co, Ni dan logam Pt.

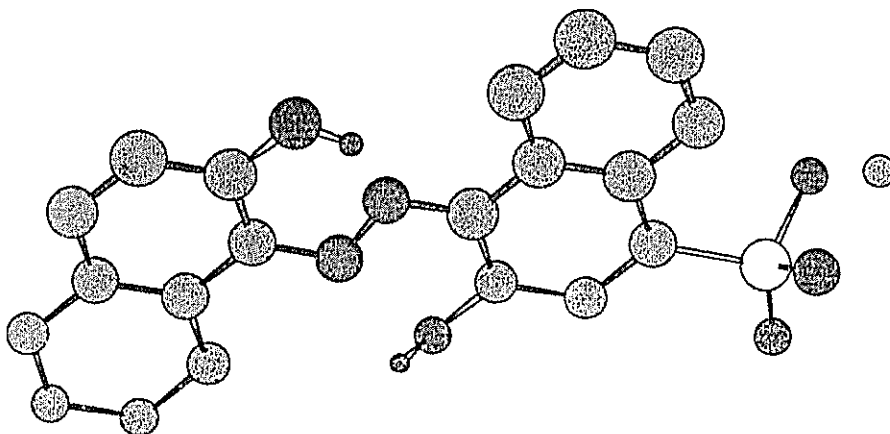
### ***Solochrome Dark Blue***

Indikator ini juga disebut *eriochrome blue black RC* dan merupakan molekul natrium 1-(2-hidroksi-1-naftilazo)-2-naftol-4-sulfonat, dengan struktur molekul seperti di bawah. Molekul indikator ini memiliki dua atom hidrogen fenolat yang bisa terionisasi dengan  $pK_a$  7,4 dan 13,5. Aplikasi indikator ini adalah untuk titrasi dengan keberadaan magnesium, dan harus dilakukan pada pH sekitar 12,3. Pada kondisi ini magnesium terendapkan dalam bentuk hidroksidanya, sehingga interferensi analisis dapat dihilangkan. Perubahan warna terjadi dari merah muda menjadi biru. Larutan indikator dibuat dengan melarutkannya dalam metanol.

a. Struktur molekul :



b. Struktur tiga dimensi :

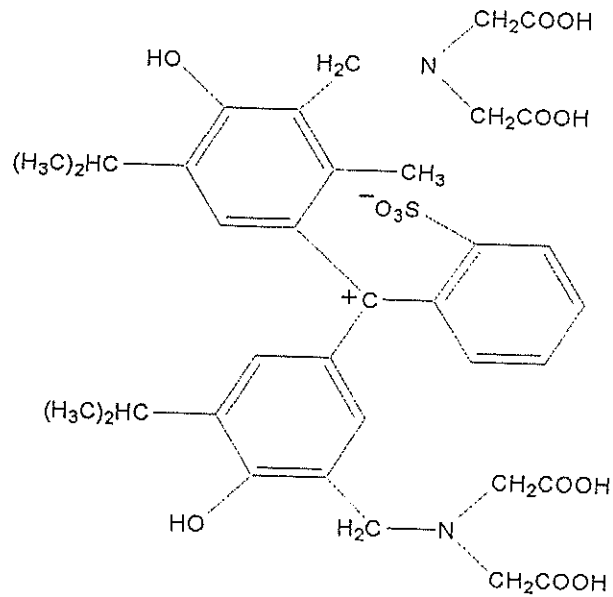


Gambar 3.11 Struktur molekul dan tiga dimensi *solochrome dark blue*

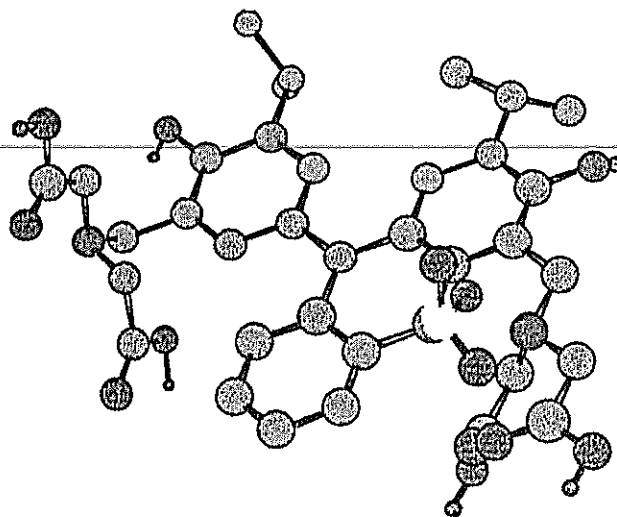
### *Methylthymol Blue*

Indikator ini berfungsi pada kondisi asam maupun basa, dari pH 0 hingga pH 12. Pada pH 0, digunakan untuk titrasi bismut dengan perubahan warna dari biru menjadi kuning. Pada pH 12, digunakan untuk titrasi logam-logam alkali tanah dengan perubahan warna dari biru menjadi transparan (tak berwarna). Pada pH pertengahan digunakan untuk titrasi beberapa ion divalen, terutama Hg (II) yang tak tersedia indikator lain pada titrasi dengan EDTA.

a. Struktur molekul :



b. Struktur tiga dimensi :

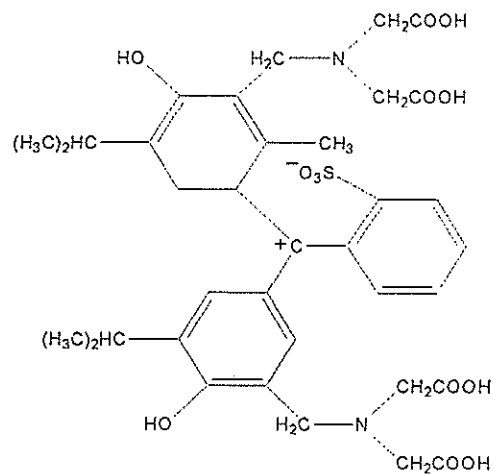


Gambar 3.12 Struktur molekul dan tiga dimensi *Methylthymol Blue*

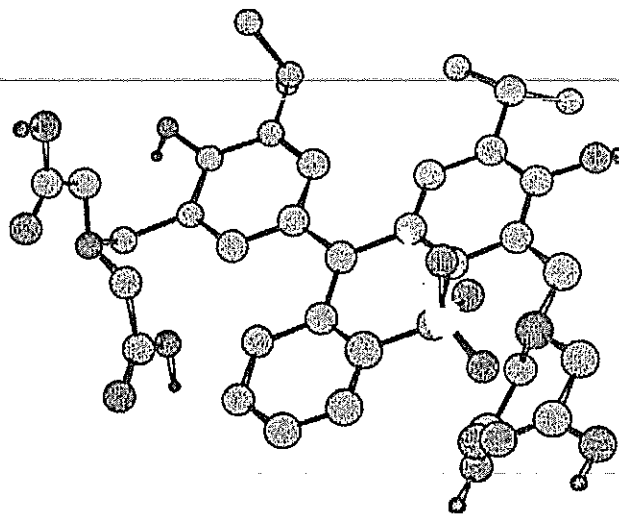
***Methylthymol Blue***

Indikator ini berfungsi pada kondisi asam maupun basa, dari pH 0 hingga pH 12. Pada pH 0, digunakan untuk titrasi bismut dengan perubahan warna dari biru menjadi kuning. Pada pH 12, digunakan untuk titrasi logam-logam alkali tanah dengan perubahan warna dari biru menjadi transparan (tak berwarna). Pada pH pertengahan digunakan untuk titrasi beberapa ion divalen, terutama Hg (II) yang tak tersedia indikator lain pada titrasi dengan EDTA.

a. Struktur molekul :



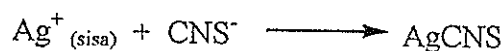
b. Struktur tiga dimensi :



Gambar 3.13 Struktur molekul dan tiga dimensi *Methylthymol Blue*

dengan KCNS 0,28 N. Jumlah larutan penitrasi yang diperlukan sebanyak 25,5 mL Tentukan persentase  $\text{SrCl}_2$  dalam sampel !

Jawaban:



Jumlah  $\text{AgNO}_3$  yang ditambahkan =  $50,0 \text{ mL} \times 0,21 \text{ N} = 10,50 \text{ mgrek}$  digunakan untuk mengendapkan Cl sebagai  $\text{AgCl}$ . Kelebihan  $\text{Ag}^+$  dari penambahan  $\text{AgNO}_3$  setara dengan jumlah KCNS yang diperlukan untuk titrasi

$$= 25,50 \text{ mL} \times 0,28 \text{ N} = 7,14 \text{ mgrek.}$$

Sehingga jumlah  $\text{SrCl}_2$  dalam sampel ekuivalen dengan jumlah Cl yang diendapkan oleh  $\text{AgNO}_3$ . Sehingga jumlah  $\text{SrCl}_2$  adalah selisih gram ekuivalen  $\text{AgNO}_3$  terhadap KCNS

$$\text{Sehingga jumlah } \text{SrCl}_2 = (10,5 - 7,14) \text{ mgrek} = 3,36 \text{ mgrek.}$$

Persentase  $\text{SrCl}_2$  dalam sampel

$$\frac{(3,36 \times \text{BM } \text{SrCl}_2) / 2}{0,5(1000)} \times 100 = 53,3\%$$

**Contoh 3:** Sampel *feldspar* seberat 1.5 gram didekomposisi dan analisis menunjukkan adanya campuran KCl dan NaCl dengan berat 0,1801 gram. Garam-garam klorida ini dilarutkan dalam air dan ditambah dengan 50,0 mL  $\text{AgNO}_3$  0,08333 N. Endapan kemudian disaring. Filtrat dititrasi dengan 16,47 mL 0,1 N KCNS dengan indikator *ferric alum*. Hitunglah persentase  $\text{K}_2\text{O}$  !

**Jawaban:** *Dimisalkan larutan mengandung  $x$  gram KCl, maka jumlah NaCl adalah*

$$(0,1891 - x) \text{ gram.}$$

*Sehingga total grek campuran halida adalah*

$$\left( \frac{x}{BM \text{ KCl}/1000} + \frac{0,1801 - x}{BM \text{ NaCl}/1000} \right)$$

*Jumlah ini ekuivalen dengan*

$$(50,0 \text{ mL} \times 0,08333 \text{ N}) - (16,47 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N}) = 2,5195 \text{ mgrek}$$

*Sehingga*

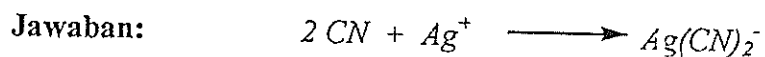
$$\left( \frac{x}{BM \text{ KCl}/1000} + \frac{0,1801 - x}{BM \text{ NaCl}/1000} \right) = 2,5195 \times 1000 \text{ grek}$$

*Dengan perhitungan akan diperoleh jumlah KCl,  $x = 0,152$  gram*

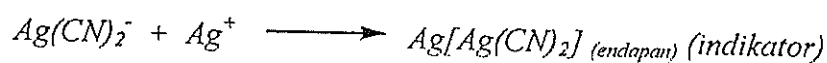
*Sehingga  $K_2O$*

$$\frac{0,152 \times BM \text{ K}_2\text{O} / 2 BM \text{ KCl}}{1,5} \times 100 = 6,4\%$$

**Contoh 4: Metode Liebig.** Berapa gram NaCN yang ada dalam larutan yang dititrasi hingga membentuk larutan keruh permanen dengan 26,05 mL  $\text{AgNO}_3$  yang mengandung 8,125 gram  $\text{AgNO}_3$  per liter ?



Penetesan berikutnya  $\text{AgNO}_3$  akan menghasilkan endapan permanen  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  yang berperan sebagai indikator reaksi di atas.



$$\text{Normalitas } \text{AgNO}_3 = \frac{8,125}{169,9} = 0,04782$$

Miligram ekivalen  $\text{NaCN}$  pada kasus ini tidak  $\text{BM NaCN}/1000$  melainkan  $2 \text{ BM NaCN}/1000$  (dua ion sianida bereaksi dengan satu ion perak dalam titrasi).

Maka

$$26,05 \text{ mL} \times 0,04782 \text{ N} \times 2 \text{ BM NaCN}/1000 = 0,1221 \text{ gram NaCN}$$

ATAU

dengan cara pendekatan lain:

Bila  $26,05 \text{ mL AgNO}_3$  diperlukan untuk membentuk kompleks di atas, maka dua kali jumlah tersebut diperlukan untuk mengendapkan sianida secara sempurna;



Sehingga

$$\begin{aligned} &2 \times 26,05 \text{ mL} \times 0,04782 \text{ N} \times \text{BM NaCN}/1000 \\ &= 0,1221 \text{ gram NaCN} \end{aligned}$$

**Latihan:**

1. Hitunglah volume  $\text{AgNO}_3$  0,1233 N yang digunakan untuk mengendapkan Cl dari  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  !
2. Metode Volhard digunakan untuk analisis sampel koin perak seberat 0,5 gram. Hasil analisis menunjukkan koin mengandung Ag sebanyak 90 %. Berapakan normalitas KCNS minimal yang harus disediakan agar titrasi mengkonsumsi larutan ini tidak lebih dari 50,0 mL ?
3. Suatu sampel *feldspar* seberat 2,0 gram mengandung campuran NaCl dan KCl seberat 0,2558 gram. Bila untuk melarutkan garam-garam klorida ini memerlukan 35 mL  $\text{AgNO}_3$  0,1 N, dan kelebihan  $\text{Ag}^+$  memerlukan 0,29 mL 0,02 N KCNS dalam titrasinya, tentukan persentase K dalam *feldspar* !
4. Suatu sampel berisi  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (BM = 308) dan material inert seberat 1,6 gram dianalisis dengan menambahkan 52 mL 0,2 N  $\text{AgNO}_3$  ke dalam larutan berair sampel. Kelebihan  $\text{Ag}^+$  dititrasi dengan 4 mL 0,1 N KCNS hingga membentuk endapan  $\text{AgCNS}$ . Tentukan persentase Br dan material inert dalam sampel !
5. Tentukan jumlah  $\text{AgNO}_3$  0,1 N yang diperlukan untuk menitrasi larutan yang mengandung 10 mmol KCN hingga membentuk endapan keruh permanen !
6. Larutan yang mengandung KCN dan KCl memerlukan 20 mL 0,1 N  $\text{AgNO}_3$  untuk menitrasi KCN dengan prinsip metode

Liebig. Setelah penambahan 50 mL  $\text{AgNO}_3$  berikutnya dan diikuti proses penyaringan, filtrat mengkonsumsi 16,0 mL KCNS 0,125 N untuk memberikan warna dengan ion ferri. Tentukan jumlah milimol KCN dan KCl dalam larutan awal.

7. Suatu sampel bijih mengandung 10,11 % Ni. 0,5 gram sampel didekomposisi dan larutan ammoniakan sampel ini beri perlakuan 60 mL 0,08333 M KCN dengan indikator KI. Kemudian larutan dititrasi dengan 0,06667 M  $\text{AgNO}_3$  hingga membentuk endapan keruh permanen. Tentukan jumlah  $\text{AgNO}_3$  yang diperlukan untuk mencapai kondisi ini!

(Jawaban latihan lihat lampiran 3)

**Soal (tugas):**

1. Kemurnian iodida terlarut ditentukan dengan pengendapan  $\text{I}^-$  dengan penambahan  $\text{AgNO}_3$  standar berlebih. Kelebihan  $\text{Ag}^+$  dititrasi dengan larutan KCNS. Larutan  $\text{AgNO}_3$  dipreparasi dengan melarutkan 2,122 gram Ag dalam  $\text{HNO}_3$ , diuapkan hingga kering dan melarutkan residu ke dalam air hingga satu liter. 60 mL larutan ini ditambahkan ke dalam 100 mL iodida. Kelebihannya setara dengan 1,03 mL KCNS yang 1000 mL-nya mengendapkan 0,001247 gram Ag sebagai  $\text{AgCNS}$ . Tentukan berat I sebagai iodida dalam 100 mL bagian larutan !
2. Larutan yang mengandung KCN dan KCl dititrasi dengan 15 mL 0,1 N  $\text{AgNO}_3$  hingga membentuk endapan keruh. Pada penambahan 32,1 mL  $\text{AgNO}_3$  selanjutnya mengendapkan

$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  dan  $\text{AgCl}$ . Setelah penyaringan, filtrat dititrsi dengan 7,2 mL 0,0833 N KCNS. Tentukan jumlah gram KCN dan KCl dalam larutan awal !



## **BAB IV**

### **TITRASI REDUKSI DAN OKSIDASI**

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM**

Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri, menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS**

Mahasiswa mampu memberikan definisi reaksi reduksi dan oksidasi dan menjelaskan dasar pengembangan metode redoks dalam titrasi; bisa mengalurkan data titrasi ke dalam kurva untuk menentukan titik akhir titrasi; memiliki kemampuan dalam melakukan titrasi redoks dengan berbagai larutan standar—permanganat, bikromat, bromat, iodin—dan menyelesaikan problem kuantitatif metode reduksi dan oksidasi

**BAB  
IV**

**TITRASI REDOKS**

- Perubahan Potensial Reduksi selama Titrasi
- Penentuan Titik Akhir Titrasi
- Titration Permanganometri
- Titration bikromatometri
- Titration Iodometri
- Titration bromatometri

**4.1 Perubahan Potensial Reduksi selama Titrasi**

**Potensial Oksidasi dan Arah Reaksi.** Berbeda dengan metoda netralisasi dan pengendapan yang reaksi titrasinya meliputi ion tertentu membentuk molekul elektrolit lemah yang tidak terdisosiasi (air, asam lemah) atau endapan, pada oksidimetri melibatkan reaksi oksidasi-reduksi yang berkaitan dengan perpindahan elektron. Dalam reaksi jenis ini *zat pengoksidasi mendapatkan elektron dan tereduksi, sedangkan zat pereduksi kehilangan elektron dan teroksidasi.* Perubahan elektron menyebabkan perubahan valensi dari atom atau ion yang bersangkutan; *valensi atom atau ion teroksidasi meningkat, dan valensi atom atau ion tereduksi menjadi turun.* Sebagai contoh, perubahan  $\text{Fe}^{2+}$  menjadi  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  menjadi  $\text{Cl}_2$  dan  $\text{Cu}$  menjadi  $\text{Cu}^{2+}$  adalah oksidasi, karena dari ketiga contoh tersebut valensi atom atau ion bertambah (dari +2 ke +3, dari -1 ke 0 dan dari 0 ke +2).

Zat pengoksidasi dan pereduksi dapat berbeda dalam kekuatannya; maksudnya aktivitas kimianya. Zat pengoksidasi kuat memiliki kecenderungan yang sangat kuat untuk mendapatkan elektron, sehingga mampu mengambil elektron dari zat pereduksi, termasuk yang sangat lemah (lemah menghasilkan elektron). Berbeda dengan zat pengoksidasi lemah mempunyai kecenderungan yang kurang untuk

mendapatkan elektron, sehingga hanya dapat mengoksidasi zat pereduksi yang paling kuat (yang paling siap menghasilkan elektron). Kekuatan berbagai zat pengoksidasi dan pereduksi ditunjukkan oleh nilai potensial reduksinya.

**Pengaruh Konsentrasi dan Reaksi dari Medium.** Hubungan antara potensial (E) sistem redoks dan konsentrasi bentuk teroksidasi dan tereduksinya ditunjukkan oleh persamaan Nernst, yang diturunkan dari Hukum Termodinamika:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{spesies tereduksi}]}{[\text{spesies teroksidasi}]}$$

dengan  $E_0$  = potensial standar

R = konstanta gas (8,313 joule)

T = temperatur absolut

F = konstanta Faraday (96500 Coulomb)

n = banyaknya elektron

#### 4.2 Penentuan Titik Akhir Titrasi

**Kurva Titrasi Redoks.** Dalam titrasi oksidimetri konsentrasi zat atau ion yang terlibat dalam reaksi berubah secara kontinyu, sehingga potensial larutan (E) berubah. Dengan mengalurkan potensial terhadap perubahan titran yang ditambahkan akan diperoleh kurva titrasi seperti pada kurva titrasi netralisasi. Sebagai contoh, kita hitung dan alurkan kurva untuk titrasi garam ferro dengan permanganat dalam larutan asam. Persamaan ion untuk reaksi tersebut adalah:



Karena reaksinya reversibel, larutan tersebut selalu mengandung kedua ion awal dan ion yang terbentuk selama reaksi, dengan kata lain pada tiap tahapan titrasi larutan

tersebut selalu mengandung dua sistem redoks:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ . Sehingga kita memiliki dua persamaan untuk menghitung E:

$$E = 0,77 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (1)$$

$$E = 1,51 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad (2)$$

Kedua persamaan memberikan hasil yang sama dan keduanya dapat digunakan untuk perhitungan selanjutnya. Biasanya lebih mudah menghitung menggunakan perhitungan potensial besi ketika penambahan sampai mendekati ekuivalen, dan menggunakan perhitungan potensial permanganat ketika terjadi kelebihan penambahan titran (permanganat).

[ Contoh ]

[ Gambar 4.1 ]

Sebagai contoh, 50 mL  $\text{KMnO}_4$  telah ditambahkan pada larutan 100 mL  $\text{FeSO}_4$  dengan normalitas yang sama. Pada keadaan ini hanya 50% ion  $\text{Fe}^{2+}$  yang dikandung dalam 100 mL larutan mula-mula telah diubah menjadi ion  $\text{Fe}^{3+}$ , sehingga dapat ditulis:

$$E = 0,77 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[50]}{[50]}$$

$$E = 0,77 \text{ V}$$

Kalau diamati besarnya E pada saat 0,1 mL sebelum dan sesudah ekuivalen, maka pada saat penambahan 99,9 mL larutan  $\text{KMnO}_4$ , maka

$$E = 0,77 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[0,1]}{[99,9]}$$

$$E = 0,944 \text{ V}$$

Saat kelebihan  $\text{KMnO}_4$  sebanyak 0,1 mL, dengan anggapan konsentrasi  $\text{H}^+$  adalah 1M diperoleh

$$E = 1,51 - \frac{0,059}{5} \log \frac{[100]}{[0,1][\text{H}^+]^8}$$

$$E = 1,475 \text{ V}$$

Pada saat ekivalen dengan asumsi konsentrasi  $\text{H}^+$  1M, selanjutnya diperoleh

$$E = 0,77 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$5E = 5 \times 0,77 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

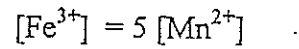
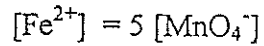
---


$$6E = 0,77 + 5 \times 0,77 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-]}$$

Pada titik ekivalen banyaknya ion  $\text{MnO}_4^-$  yang ditambahkan sesuai dengan persamaan reaksi berikut:



dalam kesetimbangan harus ada 5 ion  $\text{Fe}^{2+}$  untuk setiap ion  $\text{MnO}_4^-$ . Sehingga pada titik ekivalen



maka

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

dan

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \times \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} = 1$$

karena  $\log 1 = 0$ , dari persamaan di depan kita peroleh

$$6E = 0,77 + 5 \times 1,51$$

$$E = 1/6 (0,77 + 5 \times 1,51)$$

$$E = 1,387 \text{ V}$$

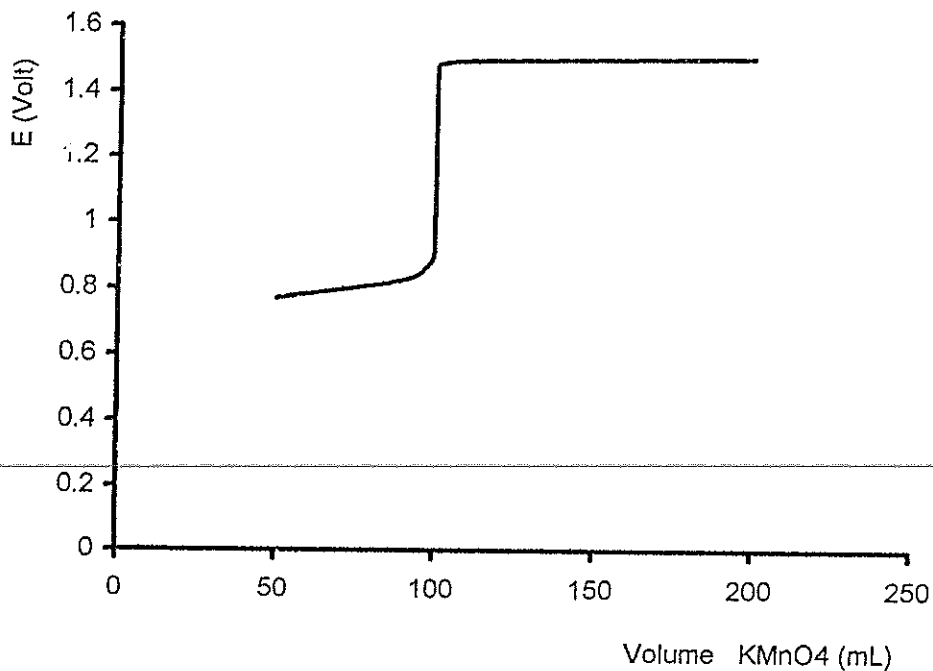
Secara umum, jika potensial standar zat pengoksidasi dan pereduksi adalah  $E_0'$  dan  $E_0''$ , dan koefisien stoikiometrinya adalah  $a$  dan  $b$ , maka potensial larutan saat ekivalen adalah:

$$E = \frac{bE_0' + aE_0''}{a + b}$$

Perhitungan di atas disajikan pada tabel 4.1 dan kurvanya dialurkan pada gambar 4.1.

Tabel 4.1 Variasi potensial selama titrasi 100 mL FeSO<sub>4</sub> dengan KMnO<sub>4</sub> (normalitasnya sama)

KMnO <sub>4</sub> yang ditambahkan (mL)	Kelebihan		[Fe <sup>2+</sup> ]/[Fe <sup>3+</sup> ]	[Mn <sup>2+</sup> ]/[MnO <sub>4</sub> ]	Potensial (volt)
	FeSO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>			
50	50	-	50:50 = 1	-	0,770
91	9	-	9:91 ≈ 1/10	-	0,828
99	1	-	1/99 ≈ 1/100	-	0,886
99,9	0,1	-	0,1/99,9 ≈ 1/1000	-	0,944
100 (t. ekiv.)	-	-	-	-	1,387
100,1	-	0,1	-	100:0,1=1000	1,475
101,0	-	1,0	-	100:1 = 100	1,487
110,0	-	10	-	100:10 = 10	1,498
200,0	-	100	-	100:100 = 1	1,510



Gambar 4.1 Kurva Titrasi FeSO<sub>4</sub> dengan KMnO<sub>4</sub>

Pada gambar 4.1 terlihat bahwa kurva titrasi oksidimetri secara umum sama dengan bentuk kurva titrasi asam-basa. Potensial berubah tiba-tiba di dekat titik

ekivalen, dan berikutnya bentuk kurvanya tetap mendatar, yang berarti E berubah sangat lambat selama titrasi. Belokan pada kurva titrasi dapat digunakan untuk penentuan tepat titik ekuivalen dengan bantuan indikator tertentu. Besarnya perubahan potensial tergantung pada perbedaan potensial standar dari kedua sistem redoks tersebut, semakin besar perbedaannya, perubahan potensialnya semakin besar.

Kurva oksidimetri biasanya tidak tergantung pada pengenceran, karena persamaan Nernst terdiri dari perbandingan konsentrasi bentuk teroksidasi dan tereduksi, sehingga tidak berubah dengan pengenceran. *Hal ini benar jika koefisien bentuk teroksidasi dan tereduksi sama.*

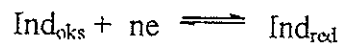
Keuntungan lain adalah titik belok pada kurva titrasi oksidimetri dapat diperlebar jika salah satu ion yang terbentuk membentuk kompleks. Sebagai contoh jika ditambahkan ion  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  dll, maka akan bergabung dengan ion  $\text{Fe}^{3+}$  membentuk kompleks yang stabil seperti  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^-$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  dsb. Sehingga ordinat semua titik pada kurva titrasi akan turun dan belokan mulai terjadi pada nilai E yang lebih rendah daripada tanpa penambahan ion pembentuk kompleks.

**Indikator Reaksi Redoks.** Titrasi redoks dapat dilakukan dengan/atau tanpa menggunakan indikator. Titrasi tanpa indikator mungkin dilakukan jika semua zat pereduksi teroksidasi oleh permanganat dalam larutan asam. Warna ungu lembayung (*purple violet*) dari ion  $\text{MnO}_4^-$  akan hilang karena tereduksi menjadi ion  $\text{Mn}^{2+}$  yang tidak berwarna. Ketika semua zat pereduksi telah dititrasi, maka kelebihan satu tetes permanganat akan menjadikan larutan berwarna merah muda. Dengan cara yang sama zat pereduksi dapat dititrasi dengan larutan Iod tanpa menggunakan indikator, dengan perubahan warna Iod dari coklat gelap menjadi tidak berwarna karena reduksi  $\text{I}_2$  menjadi ion  $\text{I}^-$ . Namun, karena warna larutan  $\text{I}_2$  sangat tidak tajam, maka lebih disukai menggunakan indikator, sebagai contoh larutan amilum, yang memberikan warna biru yang tegas, bahkan pada lingkungan yang hanya mengandung sedikit  $\text{I}_2$  bebas.

Indikator redoks berubah warna ketika potensial larutan yang dititrasi mencapai harga tertentu. Ada dua jenis indikator redoks : umum dan spesifik. Indikator spesifik, seperti digunakan pada titrasi Iodometri (menggunakan amilum),

sedangkan indikator redoks secara umum akan dibahas pada kajian selanjutnya. Indikator redoks umum adalah zat yang dapat secara reversibel teroksidasi dan tereduksi, dengan warna yang berbeda pada bentuk teroksidasi dan tereduksinya.

Jika kita tuliskan bentuk tersebut dengan simbol  $\text{Ind}_{\text{oks}}$  dan  $\text{Ind}_{\text{red}}$ , maka dapat ditulis:



dengan menerapkan persamaan Nernst, kita peroleh:

$$E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{red}}]}{[\text{Ind}_{\text{oks}}]}$$

dengan  $E_0$  = potensial standar untuk indicator. Untuk kepentingan praktek rentang jangkauan indikator redoks dinyatakan dengan :

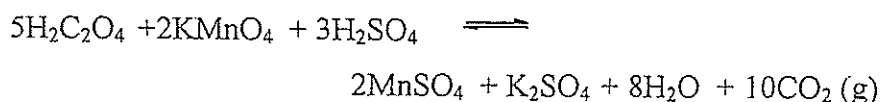
$$E = E_0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Sebagai contoh indikator difenilamin,  $E_0 = +0,76\text{V}$  dan  $n = 2$ , maka rentang indikator redoksnya adalah dari  $E_1 = 0,76 - 0,058/2 \approx 0,73\text{ V}$  sampai  $E_2 = 0,76 + 0,058/2 \approx 0,79\text{ V}$ . Pada potensial di bawah  $0,73\text{ V}$  bentuk tereduksi lebih dominan, dan larutan tidak berwarna. Sedangkan potensial di atas  $0,79\text{ V}$  difenilamin berada dalam bentuk teroksidasi dan larutan berwarna ungu lembayung. Pada daerah antara  $0,73\text{ V}$  dan  $0,79\text{ V}$  warna larutan berubah secara bertahap dari tidak berwarna menuju ungu lembayung. Beberapa contoh indikator redoks dan daerah kerjanya diberikan pada tabel 4.2.

Tabel 4.1 Beberapa Indikator redoks

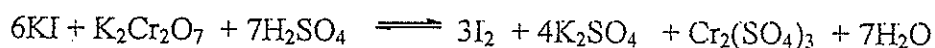
Indikator	Warna		E <sub>o</sub> (volt)	Kondisi larutan
	teroksidasi	Tereduksi		
kompleks besi(II) 5-nitro-1,10-fenatrolin	biru pucat	merah-ungu	+1,25	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
asam 2,3'-difenilamin dikarbosilat	biru-violet	tidak berwarna	+1,12	7-10M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
kompleks besi(II) 1,10-fenantrolin	biru pucat	merah	+1,11	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
erionglaucin A	biru-merah	kuning-hijau	+0,98	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
asam difenilamin sulfonat	merah-ungu	tidak berwarna	+0,85	asam encer
difenilamin	ungu	tidak berwarna	+0,76	asam encer
p-ethoksikrisoidin	kuning	merah	+0,76	1M asam
biru metilen	biru	tidak berwarna	+0,53	1M asam
indigo terasulfonat	biru	tidak berwarna	+0,36	1M asam
fenasafranin	biru	tidak berwarna	+0,28	1M asam

**Kecepatan Reaksi Redoks.** Reaksi redoks mempunyai sifat spesifik yang menjadi kesulitan dalam analisis volumetri. Diantara sifat tersebut adalah reversibilitas yang harus dicegah dan banyak reaksi redoks yang berlangsung lambat. Seperti kita ketahui reaksi yang lambat tidak cocok untuk titrasi, bukan saja titrasinya menjadi sangat lambat, tetapi juga tidak dapat dijalankan dengan cukup akurat. Karena itu reaksi dalam analisis volumetri untuk reaksi yang lambat harus dipercepat. Reaksi yang lambat dapat dipercepat berbagai metoda diantaranya adalah meningkatkan suhu larutan dengan menggunakan pemanasan. Sebagai contoh adalah reaksi berikut



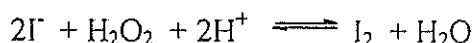
asam oksalat dititrasi dengan permanagat akan terjadi reaksi ketika percobaan dijalankan pada suhu 70-80°C. Pemanasan larutan tidak selalu mungkin dilakukan, karena ini akan menyebabkan penguapan salah satu zat pereaksi (sebagai contoh I<sub>2</sub> dalam penentuan Iodometri) atau terjadi oksidasi oleh oksigen dari atmosfer (oksidasi Fe<sup>++</sup> selama titrasi larutan FeSO<sub>4</sub> dengan permanganat).

Dalam kasus seperti itu digunakan metoda lain untuk meningkatkan kecepatan reaksi; sebagai contoh memperbesar konsentrasi zat pereaksi. Sebagai contoh, reaksi yang lambat berikut



dapat dipercepat dengan penambahan konsentrasi ion H<sup>+</sup> atau I<sup>-</sup> dalam larutan.

Dengan menggunakan hukum aksi massa, kecepatan reaksi kimia dalam media homogen berbanding langsung dengan hasil konsentrasi zat pereaksi, bila konsentrasinya dinaikkan pada tingkat yang sesuai koefisien stoikiometri. Reaksi berikut memiliki

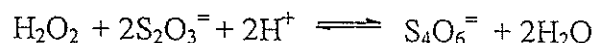


kecepatan reaksi  $v = k [\text{I}^-]^2 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2$ , k adalah konstanta kecepatan reaksi. Bila konsentrasi ketiga zat sama dan sama dengan C, maka

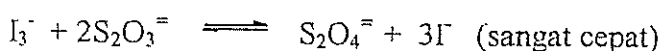
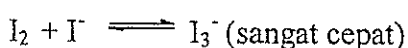
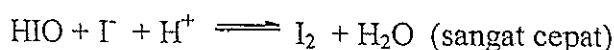
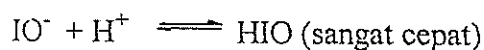
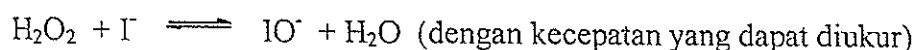
$$v = k C^5$$

Namun dalam praktek kecepatan reaksi tersebut sebanding dengan konsentrasi pangkat dua bukan pangkat lima,  $v = k C^2$ . Penyimpangan seperti itu banyak dijumpai dalam reaksi redoks. Untuk meningkatkan kecepatan reaksi selain hal tersebut di atas adalah dengan penggunaan katalis. Katalis adalah zat yang mempengaruhi kecepatan

reaksi tetapi tidak berubah oleh reaksi tersebut. Contoh reaksi yang menggunakan katalis homogen adalah oksidasi thiosulfat oleh hidrogen peroksida:



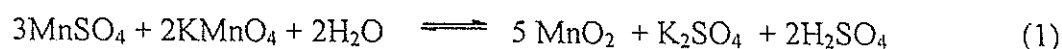
Reaksi ini dipercepat dengan katalis ion  $\Gamma$ , dengan reaksi sbb:



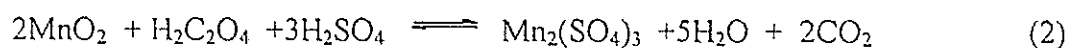
dengan menjumlahkan tahapan reaksi tersebut akan diperoleh persamaan reaksi seperti di atas (tanpa katalis). Contoh katalis homogen yang lain adalah oksidasi oksalat oleh permanganat



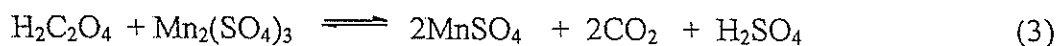
dengan adanya  $\text{MnSO}_4$  akan berfungsi sebagai katalis dengan reaksi; pertama kali  $\text{MnSO}_4$  yang ditambahkan teroksidasi oleh permanganat:



Mangan dioksida yang terbentuk segera mengoksidasi  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dan akan tereduksi menjadi garam mangan trivalen:

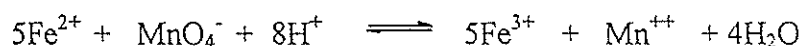


Akhirnya  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dan tereduksi menjadi senyawa mula-mula  $\text{MnSO}_4$ :



Jika persamaan (1) dikalikan dengan 2 dan persamaan (2) dan (3) dengan 5 dan selanjutnya ketiga persamaan tersebut tambahkan, maka akan diperoleh persamaan reaksi seperti persamaan di atas (persamaan reaksi asam oksalat dengan permanganat). Terlihat bahwa  $\text{MnSO}_4$  yang ditambahkan ke dalam larutan terambil kembali semua dan tidak dikonsumsi dalam reaksi tersebut. Namun reaksinya meningkat cepat dengan adanya  $\text{MnSO}_4$ . Juga harus dicatat bahwa salah satu produk dalam reaksi ini adalah garam mangan bivalen yang mengkatalis reaksi tersebut. Reaksi seperti itu disebut dikenal dengan otokatalitik.

**Reaksi Samping dalam Titrasi Redoks.** Salah satu kesukaran yang menghalangi penggunaan proses redoks dalam analisis volumetri adalah adanya (bersama dengan reaksi yang yang dibutuhkan) reaksi samping, yang mengkonsumsi sejumlah larutan standar. Sebagai akibatnya penetapannya menjadi tidak mungkin jika langkah penanggulangan reaksi samping tidak diambil. Salah satu contoh yang paling umum kasus ini adalah penetapan besi ferro dengan permanganat, berdasarkan reaksi berikut:



Terlihat dari persamaan reaksi di atas bahwa ion  $\text{H}^+$  dibutuhkan dalam reaksi tersebut, sehingga harus dilakukan dalam larutan asam. Namun sifat dari asam yang menghasilkan  $\text{H}^+$  sangat berarti. Dalam praktek penentuan  $\text{Fe}^{2+}$  bisa dilakukan dengan tepat dan benar bila digunakan asam sulfat. Namun bila digunakan  $\text{HCl}$ , maka banyaknya  $\text{KMnO}_4$  yang dibutuhkan semakin banyak, yang menunjukkan bahwa permanganat dibutuhkan untuk reaksi samping, dengan reaksi sebagai berikut:



Klor bebas yang terbentuk dalam reaksi tersebut harus mengoksidasi sendiri ion  $\text{Fe}^{2+}$ :



jika semua klor tetap berada dalam larutan, banyaknya besi yang teroksidasi ekuivalen dengan banyaknya permanganat yang yang dipergunakan dalam pembentukan reaksi samping  $\text{Cl}_2$ . Namun dalam praktek beberapa klor menguap dan ini yang mengakibatkan  $\text{KMnO}_4$  yang dibutuhkan selama titrasi menjadi lebih banyak.

#### Pertanyaan-Pertanyaan Latihan

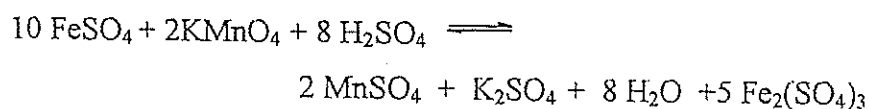
1. Mana dari logam berikut yang dapat tereduksi oleh ion  $\text{H}^+$ , Cd, Sn, Sb, Al dan Ag.
2. Hitung potensial permanganat jika  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$  pada konsentrasi ion hidrogen: (a) 1 molar (b)  $10^{-5}$  molar.
3. Hasil kali kelarutan  $\text{AgI} \approx 1 \cdot 10^{-16}$ . Dengan perhitungan potensial, tentukan apakah logam perak dapat digantikan hidrogen dari larutan 1N HI.  
Jawab: ya. ( $\approx -0,128\text{V}$ ).
4. Apa yang disebut indikator redoks dan proses kimia apa yang menyebabkan terjadinya perubahan kimia.
5. a. Dapatkah larutan KI digunakan sebagai indikator redoks? (b) Dapatkah larutan amilum yang digunakan dalam titrasi berbagai zat pereduksi dengan larutan  $\text{I}_2$  dikelompokkan sebagai indikator redoks.

a. ya    b. tidak

#### 4.3 Titrasi Permanganometri

**Prinsip Umum Metoda Permanganometri.** Metoda permanganat didasarkan pada reaksi oksidasi oleh ion permanganat. Oksidasi dapat berlangsung dalam larutan asam atau basa (atau netral). Ketika  $\text{KMnO}_4$  bertindak sebagai zat pengoksidasi dalam larutan asam mangan valensi 7 tereduksi menjadi kation  $\text{Mn}^{++}$  dan terbentuk garam mangan(II) dari asam yang digunakan. Sebagai contoh jika  $\text{FeSO}_4$  sebagai zat

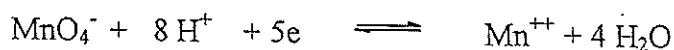
pereduksi dan teroksidasi oleh  $\text{KMnO}_4$  dengan adanya asam sulfat reaksinya ditunjukkan oleh persamaan berikut:



atau dalam bentuk ionnya



Berkurangnya valensi mangan sebanyak 5 menunjukkan bahwa molekul  $\text{KMnO}_4$  mendapatkan 5 elektron, atau lebih jelasnya dapat dilihat dari persamaan berikut:

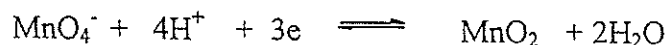


sehingga 1 grek = 1/5 mol

Selama oksidasi dalam suasana basa atau netral mangan valensi 7 tereduksi menjadi mangan valensi 4 dengan pembentukan mangan dioksida,  $\text{MnO}_2$ , dalam bentuk endapan coklat, sebagai contoh:

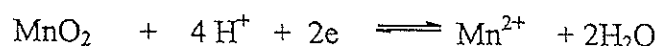


muatan yang terjadi dalam ion  $\text{MnO}_4^-$  ditunjukkan oleh



sehingga 1 grek = 1/3 mol

Perbedaan reaksi dalam larutan asam dan basa disebabkan terjadi reaksi berikut

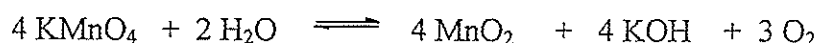


Sehingga dengan peningkatan konsentrasi ion  $\text{H}^+$  dalam larutan akan menggeser kesetimbangan ke kanan membentuk  $\text{Mn}^{2+}$ , sebaliknya dengan sedikit ion  $\text{H}^+$  akan menggeser kesetimbangan ke kiri.

**Pembuatan dan Penyimpanan Larutan Standar  $\text{KMnO}_4$ .** Untuk titrasi dengan permanganat tidak diperlukan indikator, karena satu tetes larutan  $\text{KMnO}_4$  dalam konsentrasi 0,01N dapat membuat larutan 50 mL merah muda pada akhir titik ekuivalen., sehingga tidak diperlukan menggunakan larutan permanganat 0,1N. Biasanya digunakan larutan  $\text{KMnO}_4$  0,02N. Harus diingat bahwa permanganat itu tidak murni; karena selalu mengandung beberapa hasil reduksi seperti  $\text{MnO}_2$ . Bahkan permanganat mudah terurai oleh zat pereduksi - ammonia, zat organik yang masuk ke air dalam bentuk debu, dsb. Karena itu konsentrasi larutan  $\text{KMnO}_4$  akan berkurang setelah pembuatan. Oleh sebab itu larutan standar permanganat tidak dapat dibuat dengan penimbangan tepat. Masih perlu distandarisasi, dan larutan harus disimpan paling tidak 7-10 hari setelah pembuatan (selama waktu itu zat pereduksi yang ada dalam larutan akan teroksidasi semua. Oksidasi zat pereduksi sangat dipercepat jika larutan dididihkan, sehingga dapat diselesaikan dalam 1-2 jam).

Agar supaya larutan  $\text{KMnO}_4$  stabil dan konsentrasinya tidak berubah maka perlu disaring dengan menggunakan filter gelas (*glasswool*), penggunaan kertas saring tidak diperkenankan karena kertas saring akan teroksidasi oleh permanganat.

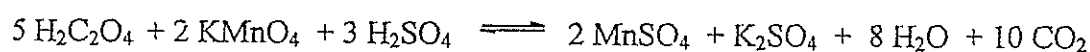
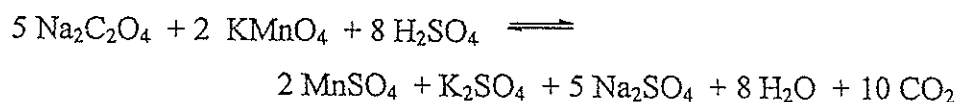
Larutan permanganat harus disimpan dalam tempat gelap atau dalam botol gelas berwarna gelap, karena cahaya mempercepat dekomposisi  $\text{KMnO}_4$  dengan reaksi sbb:



**Standarisasi Larutan  $\text{KMnO}_4$ .** Larutan standar primer yang telah digunakan untuk standarisasi larutan  $\text{KMnO}_4$  adalah  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , logam besi dll. Tetapi yang paling disukai adalah  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Kedua zat tersebut harus secara kimia murni dan harus sesuai dengan

rumus molekulnya. Mudah untuk memurnikan  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  yaitu dengan rekristalisasi dari air dan pengeringan pada  $240\text{-}250^\circ\text{C}$ , sodium oksalat tidak higroskopis, tidak mengandung air kristal, dan tidak berubah dalam penyimpanan. Asam oksalat agak lebih sukar untuk dimurnikan daripada sodium oksalat dan juga non higroskopis. Namun mengandung air kristal sehingga bisa berkembang.

Reaksi yang terjadi bila standar tersebut dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$  diberikan oleh persamaan



dari kedua reaksi tersebut ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  teroksidasi sbb:

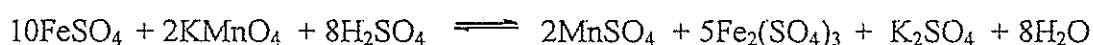


sehingga 1 grek  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1/\text{mol}$

dan 1 grek  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1/2 \text{ mol}$

Konsentrasi asam oksalat dan sodium oksalat yang digunakan biasanya  $0,02 \text{ N}$ .

**Penentuan Besi Ferro, Hidrogen Peroksida dan Nitrit.** Penentuan besi ferro. Salah satu penentuan yang paling penting dengan metoda permanganat adalah penentuan secara volumetri besi ferro. Garam ferro dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$  teroksidasi menjadi garam ferri:

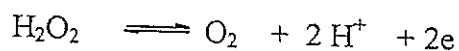


Banyaknya besi dalam larutan sampel dapat dengan mudah dihitung dari volume larutan  $\text{KMnO}_4$  yang diperlukan titrasi tersebut dan normalitasnya.

**Penentuan Hidrogen Peroksida, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Penentuannya berdasarkan reaksi:



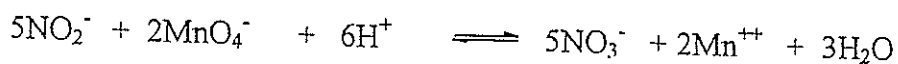
Pada reaksi tersebut H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bertindak sebagai zat pereduksi dan teroksidasi menjadi O<sub>2</sub> sbb:



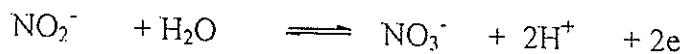
karena itu 1 grek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = ½ mol.

Hidrogen peroksida perdagangan mengandung sekitar 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, maka untuk penetapannya harus diencerkan dengan air. Untuk analisis sampel hidrogen peroksida dengan penimbangan tepat diencerkan dengan air dalam labu ukur 250 mL untuk memperoleh larutan dengan normalitas sekitar 0,02N. Selanjutnya diambil 25 mL dimasukkan erlenmeyer, diasamkan dengan 5-10 mL asam sulfat dan dititrasi dengan permanganat. Titrasi dilakukan dua kali atau tiga kali pengulangan, selanjutnya hasilnya rerata volume digunakan untuk menghitung kadar hidrogen peroksida dalam 250 mL. Selanjutnya hasilnya dinyatakan dalam persen.

**Penentuan Nitrit.** Penentuannya didasarkan reaksi:



karena oksidasi ion menjadi dapat ditulis



sehingga 1 grek  $\text{NO}_2^- = \frac{1}{2}$  mol

Ciri khusus penetapan ini bahwa nitrit siap terurai oleh asam membentuk nitrogen oksida:

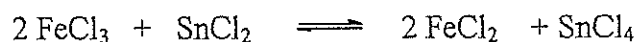


Agar tidak terjadi kehilangan nitrit dalam penetapannya prosedur titrasinya harus dibalik. Dalam kasus ini larutan permanganat yang sudah diasamkan dititrasi dengan larutan nitrit netral. Ketika larutan nitrit bertemu dengan larutan  $\text{KMnO}_4$ , maka akan teroksidasi langsung menjadi nitrat dan tidak terbentuk nitrogen oksida.

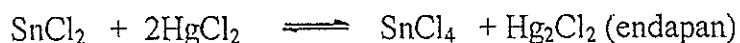
Untuk penetapannya, diambil larutan nitrit dengan berat tertentu dan tepat sehingga diperoleh konsentrasi nitrit sekitar 0,02N ketika dimasukkan dalam labu ukur 250 mL. Selanjutnya buret diisi dengan larutan nitrit tersebut. Larutan permanganat sebanyak 25,00 mL dipipet dan dimasukkan erlenmeyer 500 mL, dan ditambahkan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  encer (1:4), dan diencerkan sampai 250 mL dengan akuades dan sedikit dipanaskan. Selanjutnya dititrasi dengan nitrit. Hasil perhitungannya dinyatakan dalam persen.

**Penentuan Besi dalam Larutan Ferri Klorida.** Garam ferri tidak teroksidasi oleh permanganat, dan dapat ditetapkan jika sudah direduksi dari  $\text{Fe}^{+++}$  menjadi  $\text{Fe}^{++}$ . Reduksinya dapat dilakukan oleh berbagai zat seperti  $\text{H}_2\text{S}$ , berbagai metal dan amalgam, larutan  $\text{SnCl}_2$  dsb.

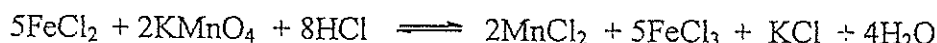
Pada penentuan berikut  $\text{FeCl}_3$  direduksi oleh  $\text{SnCl}_2$  dengan adanya  $\text{HCl}$ :



Kelebihan  $\text{SnCl}_2$  harus dihilangkan semua, karena juga dioksidasi oleh  $\text{KMnO}_4$ . Penghilangannya dengan  $\text{HgCl}_2$ , yang bereaksi sbb:

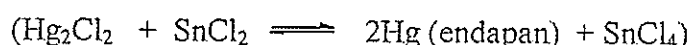


$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  diendapkan dalam bentuk endapan putih sutra. Endapan tersebut tidak perlu disaring, selanjutnya larutannya dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$ . Reaksi yang terjadi sbb:



Hal berikut harus diperhatikan pada analisis ini:

- a. Endapan  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  dapat juga teroksidasi oleh permanganat. Namun jika kelebihan  $\text{SnCl}_2$  yang digunakan pada tahap sebelumnya sedikit, maka endapan  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  yang terjadi akan sedikit dan bereaksi sangat lambat dengan  $\text{KMnO}_4$ , sehingga tidak terjadi kesalahan dalam penentuan hasil. Namun sebaliknya jika  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  yang diendapkan cukup besar, maka endapannya menjadi berwarna abu-abu atau gelap sebagai akibat reduksi lebih lanjut menjadi logam merkuri

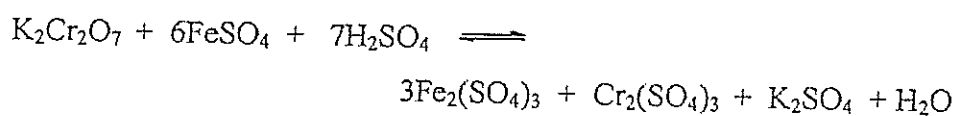


yang teroksidasi dengan cepat selama titrasi, sehingga terjadi banyak kesalahan. Supaya akurat, dalam metoda ini, kelebihan  $\text{SnCl}_2$  sedikit mungkin, yaitu ditambahkan secara tetes demi tetes sampai warna kuning dari  $\text{FeCl}_3$  hilang, setelah itu ditambahkan lagi 1-2 tetes lagi.

- b. Sebagai hasil reaksi antara  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , setelah akhir titrasi warna merah muda pucat dengan cepat akan memudar setelah dibiarkan. Karena itu titrasi harus diakhiri pada kenampakan pertama warna merah muda yang tahan selama 30 detik. Akhir titrasi dapat lebih mudah diamati jika larutan diencerkan dengan banyak air.
- c. Titrasi garam ferro dengan adanya  $\text{HCl}$  akan disertai oksidasi  $\text{Cl}^-$  menjadi  $\text{Cl}_2$ , sehingga akan terjadi kesalahan titrasi karena dibutuhkan volume  $\text{KMnO}_4$  lebih banyak. Untuk menghindarinya, titrasi tersebut harus dijalankan dengan adanya garam mangan bivalen, yang mencegah oksidasi ion  $\text{Cl}^-$ . Juga perlu untuk menambahkan asam

fosfat yang akan mengubah ion  $\text{Fe}^{3+}$  menjadi ion kompleks tidak berwarna  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ , sehingga menghilangkan warna kuning karena hidrolisis dari larutan  $\text{FeCl}_3$ , agar supaya memudahkan mengamati akhir titrasi. Dalam praktek biasanya ditambahkan  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Penentuan Krom dalam Larutan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .** Seperti  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  juga merupakan zat pengoksidasi, sehingga tidak dapat dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$ . Untuk penetapan ini dengan memanfaatkan kemampuan ion dikromat dalam suasana asam yang dapat mengoksidasi garam ferro menjadi ferri.



Jika digunakan berlebih larutan  $\text{FeSO}_4$  standar dengan volume tertentu pada larutan sampel  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dengan adanya  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , maka kelebihan  $\text{FeSO}_4$  dapat dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$  (ini sering disebut dengan metoda titrasi balik). Biasanya digunakan garam ferro yang lebih stabil, misalnya garam Mohr.

**Penentuan Kalsium dalam Kalsium Karbonat.** Hanya metoda tidak langsung yang digunakan untuk penetapan kalsium dengan titrasi permanganat; baik itu titrasi balik atau substitusi. Pada kasus titrasi balik ditambahkan asam oksalat berlebih dengan volume dan konsentrasi tepat, endapan  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  dipisahkan dengan penyaringan, dan sisa asam oksalat dititrasi dengan permanganat.

Dalam metoda substitusi  $\text{Ca}^{++}$  diendapkan dalam bentuk  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , disaring, dicuci, dan dilarutkan dalam asam sulfat atau  $\text{HCl}$ . Asam oksalat yang terbentuk dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$ .

**Penentuan Mangan dalam Baja (*Cast iron*).** Dalam semua contoh titrasi permanganat yang dibahas sebelumnya, larutan  $\text{KMnO}_4$  digunakan untuk titrasi berbagai zat pereduksi. Dalam metoda yang dikaji berikut adalah penetapan mangan

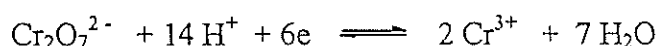
dalam baja, cast iron, dan zat lain. Sampel dilarutkan dalam asam, ion  $\text{Mn}^{2+}$  yang ada dioksidasi menjadi ion  $\text{MnO}_4^-$ , dan larutan berwarna ungu tersebut dititrasi dengan zat pereduksi sampai tidak berwarna. Zat pengoksidasi yang digunakan adalah ammonium persulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , reaksinya berlangsung dengan adanya katalis  $\text{AgNO}_3$  pada pemanasan:



Tanpa adanya katalis akan terbentuk endapan berwarna coklat dari  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  bukannya  $\text{HMnO}_4$ . Asam permanganat yang terbentuk biasanya dititrasi dengan larutan sodium arsenit,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ .

#### 4.4 Titrasi Bikromatometri

**Prinsip Umum Metoda Bikromatometri.** Metoda bikromatometri didasarkan pada reaksi oksidasi oleh ion bikromat



Untuk reaksi tersebut 1 grek  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1/6$  mol.

Kelebihan pemakaian Potasium bikromat dibandingkan dengan permanganat :

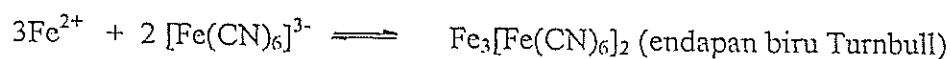
- Mudah dibuat dari zat kimia murninya yang sesuai dengan rumus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dengan rekristalisasi dari larutan cair yang diikuti pengeringan pada  $200^\circ\text{C}$ .

Keadaan ini memungkinkan membuat larutan standar dikromat dengan ketelitian tinggi.

- Larutan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  stabil pada penyimpanan dalam wadah tertutup, tidak terurai--bahkan pada penguapan larutan asamnya. Larutan dikromat juga dapat digunakan pada kondisi pemanasan saat oksidasi.

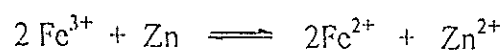
Kerugian penggunaan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sebagai zat pengoksidasi adalah terjadi peningkatan konsentrasi ion  $\text{Cr}^{3+}$  selama titrasi, sehingga dalam larutan terbentuk warna hijau, akibatnya titik ekuivalen sukar untuk diamati.

Indikator yang biasa digunakan dalam metoda dikromatometri adalah difenilamin yang merupakan indikator redoks. Dahulu sebelum penggunaan indikator redoks untuk analisis, digunakan indikator eksternal  $K_3[Fe(CN)_6]$  untuk titrasi ferro dengan dikromat. Perbedaan pemakaian indikator eksternal indikator internal adalah dalam cara menambahkannya. Indikator internal ditambahkan dalam larutan analit yang akan dititrasi, sedangkan untuk indikator eksternal larutan yang akan dititrasi dikenai perlakuan uji noda--untuk ion tertentu menggunakan plat porselin, *drupple plate*. Sebelum penambahan titran akan terjadi reaksi berikut:



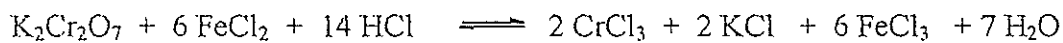
Pada titrasi yang menggunakan  $K_3[Fe(CN)_6]$  sebagai indikator, indikator diteteskan pada plat porselin, sedangkan sampel yang dititrasi diambil dengan pipet tetes dan diletakkan pada plat tersebut. Selama titrasi pertama uji noda dilakukan pada selang 1-2 mL sampai tidak terbentuk warna biru lagi. Keadaan ini memberikan perkiraan kasar volume larutan  $K_2Cr_2O_7$  yang diperlukan. Titrasi berikutnya sampel yang sama diambil pada sekitar akhir titrasi dengan selang 0,1 - 02 mL. Pada titrasi ketiga volume tepat larutan  $K_2Cr_2O_7$  yang digunakan untuk titrasi sampel tersebut akhirnya dapat diketahui. Pada penetapan besi, kesalahan dapat terjadi karena pengambilan sebagian larutan yang dititrasi untuk uji noda, sehingga harus diusahakan agar kesalahan sekecil mungkin. Indikator eksternal kurang disukai daripada indikator internal, dan digunakan bila indikator internal tidak diperoleh.

Aplikasi penting metoda dikromat adalah dalam penetapan besi dalam bijih, slag (ampas bijih) dan alloy. Sampel tersebut ketika dilarutkan, besinya biasanya diperoleh dalam bentuk ion  $Fe^{3+}$ , sehingga harus direduksi menjadi  $Fe^{2+}$  sebelum titrasi. Proses reduksinyadapat dilakukan seperti pada metoda permanganat, yaitu dengan menggunakan larutan  $SnCl_2$  diikuti penghilangan kelebihan  $SnCl_2$  dengan  $HgCl_2$ . Besi juga sering direduksi dengan logam atau amalgam. Zat pereduksi yang paling sering digunakan adalah logam seng, yang bereaksi dengan ion  $Fe^{3+}$  sbb:



kelebihan logam sangat mudah dihilangkan secara mekanik, dengan penyaringan melalui wool katun.

**Penentuan Besi dalam Bijih Besi.** Setelah dilarutkan  $\text{Fe}^{3+}$  direduksi dengan prosedur sebelumnya.  $\text{Fe}^{2+}$  selanjutnya dititrasi dengan bikromat dengan reaksi sbb:



Titration besi menggunakan indikator difenilamin harus dijalankan dengan adanya  $\text{H}_3\text{PO}_4$  yang mengubah ion  $\text{Fe}^{3+}$  yang terbentuk menjadi kompleks  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ . Hal ini dimaksudkan agar potensial larutan menjadi lebih rendah. Pada potensial rendah tersebut indikator berubah warna, dan tambahan lagi keasaman larutan harus tinggi. Sehingga untuk memenuhi tujuan ini, ditambahkan campuran asam ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pada larutan.

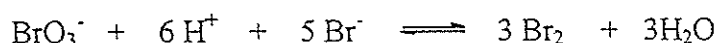
#### 4.5 Titrasi Bromatometri

**Prinsip Umum Metoda Bromatometri.** Bromatometri adalah salah satu metoda oksidimetri yang didasarkan pada reaksi oksidasi ion bromat,  $\text{BrO}_3^-$ . Dalam reaksi ini bromat tereduksi menjadi bromida:



dari persamaan reaksi tersebut 1 grek  $\text{KBrO}_3 = 1/6 \text{ mol}$ .

Ion  $\text{H}^+$  terlibat dalam konversi ion  $\text{BrO}_3^-$  menjadi  $\text{Br}^-$ , maka diperlukan larutan asam dalam reaksinya. Potasium bromat adalah zat pengoksidasi yang kuat dengan laju reaksi yang rendah. Untuk mempercepat reaksi titrasinya dilakukan pemanasan dalam asam kuat. Seperti telah dikemukakan sebelumnya, ion  $\text{BrO}_3^-$  tereduksi menjadi  $\text{Br}^-$  selama titrasi. Kelebihan bromat dalam larutan, akan bereaksi dengan ion  $\text{Br}^-$ :



adanya  $\text{Br}_2$  menyebabkan larutan berwarna kuning pucat. Warna tersebut tidak tegas teramati sehingga kesulitan muncul dalam menetapkan titik ekuivalen. Namun pewarna organik tertentu terurai oleh brom bebas dan menyebabkan larutan menjadi tidak berwarna. Zat warna yang paling banyak digunakan dalam titrasi bromatometri adalah metil jingga dan metil merah. Zat warna tersebut tidak dikelompokkan sebagai indikator redoks karena reaksinya tidak reversibel, sedangkan indikator redoks reversibel.

Bromatometri banyak digunakan untuk penentuan arsen dan antimon valensi tiga; penetapannya dapat dilakukan dengan adanya Sn valensi empat. Metoda bromatometri untuk penentuan antimon banyak digunakan dalam analisis *alloy babbitt* dan analisis senyawa organik tertentu.

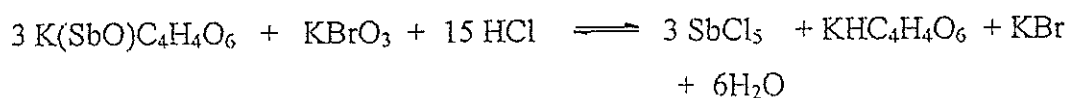
Seperti diketahui banyak senyawa organik dapat dibrominasi dengan brom, sebagai contoh:



Reaksi jenis ini banyak digunakan untuk penetapan kation yang diendapkan oleh hidroksikuinolin. Endapan kompleks hidroksikuinolin dilarutkan dalam HCl dan hidroksikuinolin yang dilepaskan dititrasi dengan larutan bromat dengan adanya KBr.

Larutan standar dalam bromatometri adalah larutan  $\text{KBrO}_3$  0,1 N, yang dapat dibuat dengan penimbangan tepat garam kristalnya yang telah dikeringkan pada 150 – 180 °C.

**Penentuan antimon dalam dalam *tartar emetic*.** Tartar emetic adalah tartrat dari antimon trivalen. Rumus molekulnya adalah  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Ketika larutan garam ini dititrasi dengan larutan  $\text{KBrO}_3$  dengan adanya HCl akan terjadi reaksi berikut:





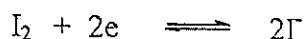
**Pertanyaan**

Sebanyak 0,2000 g bijih mengandung  $\text{MnO}_2$  direaksikan dengan  $\text{HCl}$ . Klor yang terbentuk didestilasi dan diserap dalam larutan  $\text{KI}$ . Titrasi iod yang dilepaskan membutuhkan 42,50 mL larutan tiosulfat 0,0520 N. Hitung persen  $\text{MnO}_2$  dalam bijih tersebut.

Jawab: 48,03%

**4.6 Titrasi Iodometri dan Iodimetri**

**Prinsip Umum Metode Iodometri.** Iod bebas seperti halogen lain dapat menangkap elektron dari zat pereduksi, sehingga Iod sebagai oksidan. Ion  $\text{I}^-$  siap memberikan elektron dengan adanya zat penangkap elektron, sehingga  $\text{I}^-$  bertindak sebagai zat pereduksi. Metoda Iodometri dalam analisis volumetri didasarkan pada proses oksidasi reduksi yang melibatkan

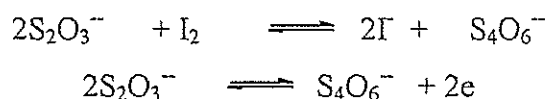


dengan melihat potensial standar  $\text{I}_2/\text{I}^-$  terlihat relatif rendah dibandingkan dengan  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sehingga ion  $\text{I}_2$  adalah oksidan relatif lemah. Sebaliknya  $\text{I}^-$  merupakan zat pereduksi yang kuat dibandingkan ion  $\text{Cr}^{3+}$  atau  $\text{Mn}^{2+}$ .

Penentuan Zat Pereduksi. Iod bebas bereaksi dengan larutan sodium tiosulfat sbb:



Pada reaksi tersebut terbentuk senyawa sodium tetrathionat,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , garam dari asam tetrathionat. Reaksi Iodometri yang paling penting ini dapat ditulis dalam bentuk ion sbb:

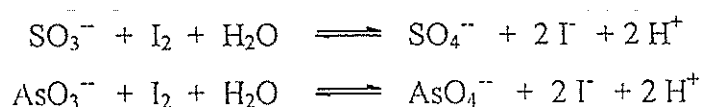


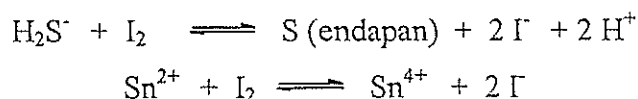
1 grek sodium tiosulfat = 1 mol, sedangkan 1 grek  $\text{I}_2$  =  $\frac{1}{2}$  mol

Ketika larutan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dititrasi dengan larutan iod warna coklat gelap yang karakteristik dari iod menjadi hilang. Ketika semua  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  telah teroksidasi, maka kelebihan larutan iod akan menjadikan cairan tersebut berwarna kuning pucat. Karena itu seperti pada metoda permanganometri, dalam iodometri memungkinkan melakukan titrasi tanpa menggunakan indikator. Namun kelebihan iod pada akhir titrasi memberikan warna yang samar, sehingga penetapan titik akhir titrasi (ekivalen) menjadi sukar. Karena itu lebih disukai menggunakan reagen yang sensitif terhadap iod sebagai indikator; yaitu larutan kanji, yang membentuk senyawa adsorpsi berwarna biru dengan iod. Pada titrasi dengan adanya larutan kanji, titik ekivalen ditentukan dari kenampakan warna biru yang tetap pada kelebihan penambahan iod satu tetes. Sebaliknya, dimungkinkan juga untuk menitrasi larutan iod dengan tiosulfat sampai kelebihan satu tetes tiosulfat menghilangkan warna biru larutan. Dalam kasus *ini larutan kanji harus ditambahkan pada saat akhirtitrasi, mendekati ekivalen*, ketika iod tinggal sedikit dan larutan yang dititrasi berwarna kuning. Jika larutan kanji ditambahkan pada awal titrasi, ketika masih banyak terdapat iod dalam larutan, maka sejumlah besar senyawa iod-kanji yang terbentuk akan bereaksi lambat dengan tiosulfat.

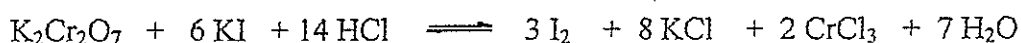
Dengan mengetahui normalitas larutan iod, volume iod dan tiosulfat yang digunakan dalam titrasi, kita dapat memperoleh normalitas titran (larutan tiosulfat). Sebaliknya normalitas titran larutan iod dapat dihitung dari normalitas tiosulfat yang diketahui.

Berbagai zat pereduksi yang mampu mereduksi  $\text{I}_2$  menjadi ion  $\text{I}^-$  ditentukan dengan cara sama, diantaranya  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  dan  $\text{HSbO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  bebas,  $\text{SnCl}_2$ . Persamaan reaksi yang terjadi bila zat tersebut dititrasi dengan iod adalah sbb:





**Penentuan Zat Pengoksidasi.** Karena zat pereduksi ditentukan dengan titrasi menggunakan larutan iod, maka dalam penentuan zat pengoksidasi didasarkan pada reduksi oleh ion I<sup>-</sup>, sehingga harus digunakan larutan KI untuk titrasi. Namun kenyataannya titrasi ini tidak dapat dijalankan karena untuk menentukan titik ekuivalennya tidak mungkin. Ketika oksidan seperti K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dititrasi dengan larutan KI, menurut reaksi berikut



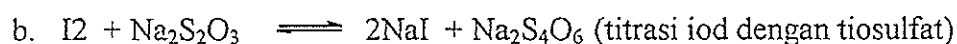
akhir reaksi ditandai oleh penghentian pelepasan iod. Namun keadaan tersebut tidak dapat diamati. Ketika larutan digunakan sebagai indikator, pengamatan I<sub>2</sub> yang muncul dapat terpantau dengan mudah (warna biru) namun bukan ketika tercapai pembentukan I<sub>2</sub> pertama kali.

Karena itu dalam kasus ini digunakan metoda substitusi tidak langsung, yaitu pada campuran kalium iodida dan larutan asam (dalam jumlah berlebih) ditambahkan dengan volume tertentu oksidan yang akan ditentukan (sebagai contoh larutan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Kemudian dibiarkan sekitar 5 menit untuk menyelesaikan reaksi tersebut. Selanjutnya iod yang dilepaskan dititrasi dengan tiosulfat. Banyaknya grek iod ekuivalen dan grek tiosulfat akan sama dengan zat pengoksidasi (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Karena itu meski penentuan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masing-masing tidak bereaksi langsung, namun banyaknya akan ekuivalen, dengan perhitungan berikut:

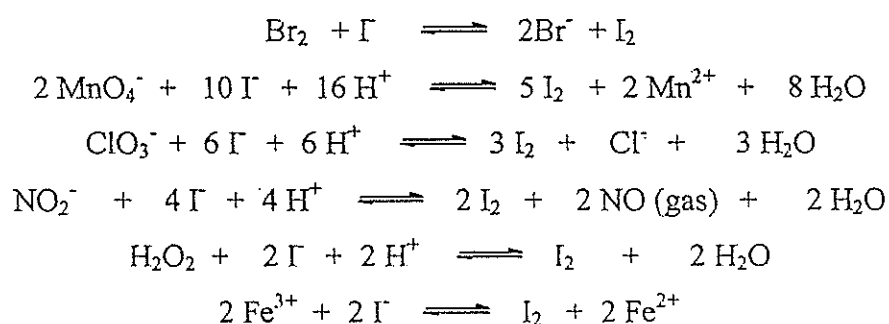
$$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Penentuan zat pengoksidasi secara iodometri dapat dirangkum sebagai berikut:

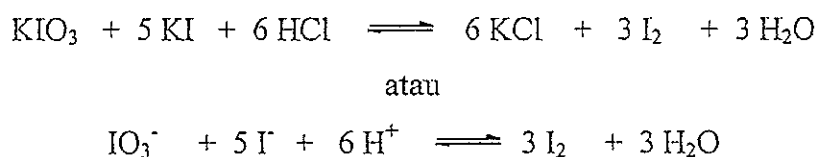
- a. KI + asam (berlebih dalam erlenmeyer) + oksidan yang akan ditetapkan (dengan memimpet) → pelepasan I<sub>2</sub>



Banyak zat pengoksidasi yang mampu mengoksidasi ion  $\Gamma$  menjadi  $\text{I}_2$  dapat ditentukan secara iodometri dengan prosedur ini, diantaranya  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ , bubuk pemutih ( $\text{CaOCl}_2$ ), garam dari  $\text{HNO}_2$ , hidrogen peroksida, garam ferri, garam kupri, dsb. Reaksi penentuan tersebut didasarkan pada persamaan reaksi berikut



**Penentuan Asam.** Metoda iodometri juga digunakan untuk penentuan asam yang didasarkan pada reaksi berikut:



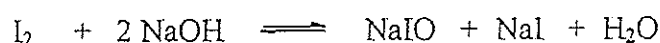
Persamaan reaksi tersebut menunjukkan bahwa ion  $\text{H}^+$  terlibat dalam reaksi dan jumlahnya ekuivalen dengan iod bebas yang dilepaskan. Iod yang dilepaskan dititrasi dengan tiosulfat, dan normalitas larutan asam dihitung dari volume tiosulfat yang diperlukan dan normalitasnya.

Bahasan di atas secara jelas menunjukkan bahwa metoda analisis volumetri iodometri memiliki penerapan yang sangat luas. Keuntungan yang utama adalah presisi yang tinggi disebabkan indikator yang digunakan sangat sensitif (larutan kanji). Konsentrasi iod bebas terendah yang dapat diamati pada suhu kamar oleh reaksi iod-kanji adalah antara  $1 \cdot 10^{-6}$  sampai  $2 \cdot 10^{-5}$  N, dengan syarat bahwa di dalam

larutan tersebut harus mengandung paling tidak sejumlah kecil ion  $I^-$  (0,001N atau lebih). Tidak adanya ion  $I^-$  menyebabkan reaksi di atas kurang sensitif.

Syarat untuk penentuan secara iodometri :

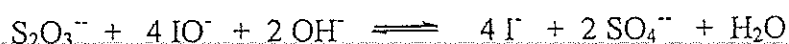
- Reaksi dapat berlangsung sempurna hanya bila pada kondisi yang sesuai. Hal ini disebabkan harga potensial sistem  $I_2/2I^-$  tidak tinggi, sehingga banyak reaksi iodometri berlangsung reversibel dan tidak bereaksi sempurna.
- Karena  $I_2$  volatil, maka titrasi harus dilakukan dalam keadaan dingin, disamping juga untuk mempertahankan sensitivitas kanji sebagai indikator yang berkurang dengan kenaikan suhu. Jika larutan biru kanji karena pada penambahan iod dipanaskan, warna biru akan hilang; sedangkan kalau larutan didinginkan lagi warna biru muncul kembali.
- Titration iodometri tidak dapat dijalankan dalam larutan basa kuat, karena iod bereaksi dengan alkali dengan reaksi berikut:



atau



Adanya hipiod (ion  $IO^-$ ) tidak diperkenankan karena merupakan oksidan kuat dibandingkan dengan  $I_2$  dan mengoksidasi sebagian tiosulfat menjadi sulfat:

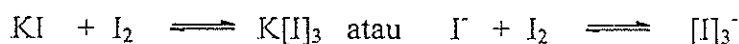


semakin besar konsentrasi  $OH^-$  dalam larutan, maka akan semakin banyak tiosulfat yang berubah menjadi sulfat. Adanya reaksi samping ini menyebabkan perhitungan hasil analisis yang tepat menjadi tidak mungkin. Sehingga harus dijaga agar pH larutan tidak lebih dari 9. Jika reaksi tersebut menghasilkan pembentukan ion  $H^+$ , maka keberadaannya harus dihilangkan agar reaksinya dapat berlangsung sempurna seperti yang diinginkan; ini dilakukan dengan penambahan  $NaHCO_3$ , yang bereaksi sbb:



larutan tersebut menjadi sangat sedikit alkalis ( $\text{pH} \approx 8$ ), tetapi ini tidak berpengaruh ketika titrasi.

- d. Dibutuhkan penggunaan KI yang cukup berlebihan. Hal ini karena kelarutan iod di dalam air sangat kecil. Iod yang dilepaskan dalam reaksi tersebut kemudian melarut dengan KI membentuk garam kompleks tidak stabil  $\text{K}[\text{I}_3]$ :



Pembentukan senyawa ini tidak mengganggu titrasi iod dengan tiosulfat, karena larutan tersebut mengandung cukup iod yang menyebabkan karakter reaksi reversibel di atas. Pada saat iod bebas digunakan dalam reaksi dengan tiosulfat, maka kesetimbangan antara  $\text{I}_2$  dan ion  $[\text{I}_3]^-$  terganggu;  $\text{I}_2$  banyak yang terlarut, dan terlebih lagi kelebihan KI mempercepat reaksi antara ion  $\text{I}^-$  dan oksidan sehingga reaksinya dapat berjalan ke arah yang diinginkan. Kasus yang sama juga terjadi jika keasaman larutan dinaikkan, karena ion  $\text{H}^+$  diperlukan dalam reaksi tersebut.

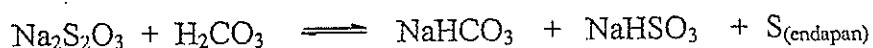
- e. Meskipun digunakan jumlah KI yang besar dan bersifat asam, kecepatan reaksi antara oksidan dan ion  $\text{I}^-$  biasanya berlangsung sangat lambat. Untuk mengantisipasi hal tersebut, setelah penambahan oksidan larutan didiamkan beberapa saat sebelum iod yang dibebaskan dititrasi.
- f. Jika campuran reaksi tersebut didiamkan sebelum titrasi, maka harus disimpan di tempat yang gelap, karena cahaya mempercepat reaksi samping yaitu ion  $\text{I}^-$  teroksidasi menjadi  $\text{I}_2$  oleh oksigen dari udara:



**Pembuatan larutan standar. Larutan tiosulfat.** Pada penambahan satu tetes larutan iod 0,01 N; reaksi iod-kanji yang sangat sensitif menjamin warna biru yang tegas dalam larutan 50 mL. Karena itu memungkinkan untuk membuat standar Iod

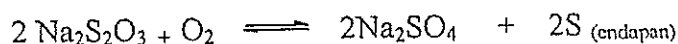
dan tiosulfat 0,02 N daripada 0,1 N. Seperti telah diketahui kesalahan tetesan dalam titrasi berkurang dengan menurunnya konsentrasi larutan standar. Disamping juga untuk menghemat biaya operasi, karena KI dan I<sub>2</sub> mahal.

Sodium tiosulfat, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O berupa kristal yang dapat diperoleh dalam keadaan murni. Meski demikian standar tiosulfat tidak dapat dibuat dengan penimbangan tepat, karena tiosulfat tidak memenuhi syarat sebagai standar primer. Sodium tiosulfat relatif tidak stabil—dapat bereaksi dengan asam karbonat yang terlarut dalam air dengan reaksi sebagai berikut:



Penimbangan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O tidak perlu tepat, karena larutan masih harus distandardisasi setelah stabil (10 hari dari pembuatan). Namun bila digunakan air dingin (yang diperoleh dari air panas yang didinginkan) dan ditambah 0,1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> per liter larutan, maka standardisasinya bisa dilakukan esok harinya. Larutan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> harus disimpan dalam botol yang terlindung dari CO<sub>2</sub> dengan tabung yang berisi *ascarite* atau soda kapur, seperti pada larutan NaOH. Berikutnya normalitas Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berkurang secara perlahan, sehingga harus diuji dari waktu ke waktu. Menurunnya normalitas tersebut disebabkan karena:

1. Oksidasi Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oleh oksigen udara:



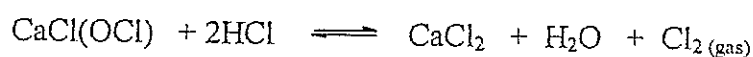
2. Peruraian Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oleh mikroorganisme (bakteri thio); ini adalah sebab utama ketidakstabilan larutan tiosulfat. Untuk mencegah peruraian ini, dapat ditambahkan 10 gm merkuri iodida HgI<sub>2</sub> per liter larutan sebagai antiseptik. Larutan tersebut juga harus dihindari sinar yang mempercepat pertumbuhan bakteri.

**Larutan standar Iod.** Larutan standar iod dapat dibuat baik dengan penimbangan tepat kristal iod murni, atau dari iod perdagangan. Jika digunakan iod perdagangan, maka harus distandardisasi dengan tiosulfat standar.

**Standardisasi larutan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**  Berbagai standar primer telah dicobakan untuk standardisasi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; diantaranya padatan iod murni, potasium iodat  $\text{KIO}_3$ , potasium bromat  $\text{KBrO}_3$ , potasium ferisianida  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , potasium dikromat, dsb. Standardisasi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  juga mungkin dilakukan dengan larutan  $\text{KMnO}_4$  standar, meskipun kurang akurat. Yang paling sering dilakukan dalam praktek adalah dengan menggunakan potasium dikromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Prosedur titrasinya; KI 20% sebanyak 5-7 mL serta 10-15 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Pada campuran ini ditambahkan 25 mL larutan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dengan pipet dan ditutup dengan gelas arloji untuk menghindari penguapan iod, campuran didiamkan selama 5 menit di tempat gelap untuk menyempurnakan reaksi. Kemudian gelas arloji diambil dan dicuci, ditambah air sekitar 200 mL dan dititrasikan dengan tiosulfat standar.

**Beberapa Aplikasi Analisis. Penentuan Klor Aktif dalam Bubuk Pemutih.** Bubuk pemutih adalah campuran  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2$  atau lebih disukai sebagai  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  atau  $\text{CaOCl}_2$ , disamping itu terdapat kapur dan sejumlah kecil  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  dan  $\text{CaCl}_2$ . Klor akan dilepaskan oleh adanya reaksi dengan asam pada zat pemutih tersebut (reaksi di bawah). Kadar keaktifan klor adalah ukuran kualitas dari bubuk pemutih tersebut.

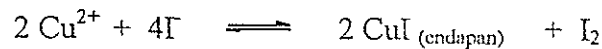


Reaksi penetapan klor aktif didasarkan pada reaksi berikut:



Iod yang dilepaskan (banyaknya ekuivalen dengan banyaknya klor aktif dalam bubuk pemutih tersebut) dititrasikan dengan tiosulfat dengan adanya kanji. Hasil yang akurat tidak dapat diperoleh dengan penetapan klor aktif dalam ekstrak cair bubuk pemutih, karena kapur menyerap dengan kuat senyawa klor tertentu. Sehingga harus digunakan suspensinya.

**Penentuan Tembaga dalam Tembaga Sulfat.** Salah satu aplikasi iodometri yang paling penting adalah dalam penentuan volumetri tembaga, yang banyak digunakan dalam analisis *alloy*, bijih, dsb. Penentuannya didasarkan pada reaksi:



dari persamaan tersebut terlihat bahwa setiap ion  $\text{Cu}^{2+}$  menangkap satu elektron dari ion  $\text{I}^-$  dan tereduksi menjadi ion  $\text{Cu}^+$  yang selanjutnya terendapkan dalam bentuk kupro iodida  $\text{CuI}$  yang kurang larut (hasil kelarutan  $\approx 10^{-22}$ ). 1 grek  $\text{Cu}^{2+} = 1 \text{ mol}$ .

KI berlebih diperlukan untuk membuat reaksi reversibel tersebut menuju ke arah yang diinginkan; semakin banyak KI, konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  semakin kecil dan semakin besar potensial sistem  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ . Meskipun dalam reaksinya tidak melibatkan ion  $\text{H}^+$ , untuk mencegah terjadinya hidrolisis garam kupri perlu ditambahkan sedikit larutan asam ke dalam reaksinya. Bila hidrolisis terjadi potensial sistem akan turun, yang berakibat pada reaksi yang berlangsung lambat.

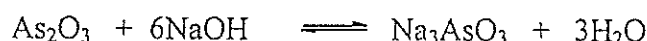
**Penentuan Arsen dalam Larutan Sodium Arsenit.** Sebagai contoh penentuan zat pereduksi dengan iodometri, adalah penentuan arsen dalam larutan sodium arsenit,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ . Penetapannya didasarkan pada reaksi berikut:



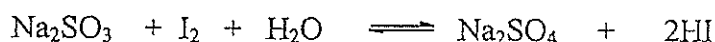
atau



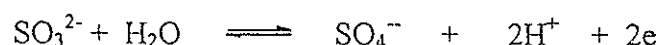
Agar reaksinya berjalan ke arah yang diinginkan, ion  $\text{H}^+$  yang terbentuk harus dihilangkan—dalam kasus ini tidak dapat ditambahkan alkali atau  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan karena itu reaksi tersebut dijalankan dengan adanya kelebihan  $\text{NaHCO}_3$ , yang memberikan  $\text{pH} \approx 8$  dalam larutan. Perlu diingat bahwa larutan  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  biasanya dibuat dengan melarutkan  $\text{As}_2\text{O}_3$  dalam  $\text{NaOH}$ . Larutannya banyak mengandung alkali, sehingga harus dinetralkan dahulu dengan asam.



**Penentuan Sodium Sulfit.** Contoh lain penentuan zat pereduksi dengan iodometri adalah penentuan kandungan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  perdagangan ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Penentuan ini didasarkan pada reaksi



Sekilas larutan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dapat langsung dititrasi dengan larutan  $\text{I}_2$ , namun dalam praktek titrasi langsung memberikan hasil yang sangat tidak akurat. Alasannya adalah reaksi iod dengan sebagian besar zat pereduksi berlangsung relatif lambat, khususnya mendekati akhir titrasi, ketika konsentrasi zat pereduksinya sangat rendah. Sebagai akibatnya, iod yang belum bereaksi dengan zat pereduksi memberikan warna (kanji) sebelum titik ekuivalen tercapai. Hasil penentuannya diperoleh lebih rendah. Oksidasi parsial zat pereduksi oleh oksigen atmosfer turut menyumbangkan pengaruh ini. Kerumitan tersebut dapat dihindari dengan titrasi balik. Zat pereduksi—dalam hal ini  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ —pertama kali diperlakukan dengan iod standar dengan volume tepat dan diketahui berlebih, kelebihan iod dititrasi dengan tiosulfat. Reaksi :



Memberikan hubungan : 1 grek  $\text{SO}_3^{2-} = \frac{1}{2}$  mol

## 4.7 Contoh, Latihan dan Soal

**Contoh:**

**Contoh 1: Permanganometri.** Berapakah persentase besi dalam sampel bijih besi dengan berat 0,71 gram bila, setelah pelarutan dan reduksi dengan seng, pada proses oksidasi memerlukan 48,06 mL  $\text{KMnO}_4$  (1000 mL setara dengan 0,0067 gram  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Berapa gram  $\text{KMnO}_4$  terkandung dalam tiap mililiter larutan ?

**Jawaban:**  $\text{Normalitas } \text{KMnO}_4 = 0,0067 / (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2000) = 0,1.$

$$\frac{48,06 \times 0,1 \times \frac{\text{BA Fe}}{1000}}{0,7} \times 100 = 37,8 \% \text{ Fe}$$

*Tiap miligram ekuivalen  $\text{KMnO}_4$  mengandung BM  $\text{KMnO}_4 / 5$  mgram atau = 0,03161 gram, sehingga tiap mili liter larutan  $\text{KMnO}_4$  0,1 N mengandung  $0,1 \times 0,03161$  gram*

*atau sama dengan 0,003161 gram*

**Contoh 2: Permanganometri.** Tentukan persentase  $\text{MnO}_2$  dalam bijih pirolusit bila 0,4 gram sampel dititrasi dengan 0,6 gram  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  murni dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  encer. Setelah reduksi terjadi (dengan reaksi di bawah ini) kelebihan asam oksalat setara dengan 26,26 mL  $\text{KMnO}_4$  0,1 N. Bila  $\text{As}_2\text{O}_3$  murni digunakan untuk menggantikan peran asam oksalat, berapakah jumlah  $\text{As}_2\text{O}_3$  (gram) yang digunakan untuk proses di atas hingga diperoleh hasil analisis yang sama ?

Reaksi reduksi :



**Jawaban:** *Jumlah asam oksalat yang ditambahkan ke dalam sistem*

$$\frac{0,6}{BM \text{ asamoksalat} / 2000} = 9,526 \text{ mgrek}$$

*Jumlah  $KMnO_4$  yang digunakan*

$$26,26 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N} = 2,626 \text{ mgrek}$$

*Selisih jumlah tersebut = (9,526 - 2,626) mgrek = 6,9 mgrek*

*Persentase  $MnO_2$*

$$\frac{6,9 \times \frac{BM \text{ MnO}_2}{2000}}{0,4} \times 100 = 74,99\%$$

*Jumlah  $As_2O_3$  yang diperlukan = 9,526 mgrek*

*Sehingga*

$$9,526 \times \frac{BM \text{ As}_2\text{O}_3}{4000} = 0,4711 \text{ gram As}_2\text{O}_3$$

**Contoh 3:** **Bikromatometri.** Tentukan persentase  $Fe_2O_3$  dalam sampel bijih limonit berikut. Besi dari 0,5 gram sampel tersebut direduksi kemudian dititrasi dengan 35,15 mL larutan kalium bikromat. 15 mL larutan bikromat ini ekivalen dengan kemampuan mereduksi 25 mL larutan kalium permanganat untuk mendeteksi 0,004750 gram besi (catatan: 1000 mL larutan akan mengoksidasi besi tersebut dari divalen menjadi trivalen).

**Jawaban:** *Dari data terakhir,  $KMnO_4$  digunakan untuk mereduksi besi 0,004750 gram, maka normalitas  $KMnO_4$  adalah*

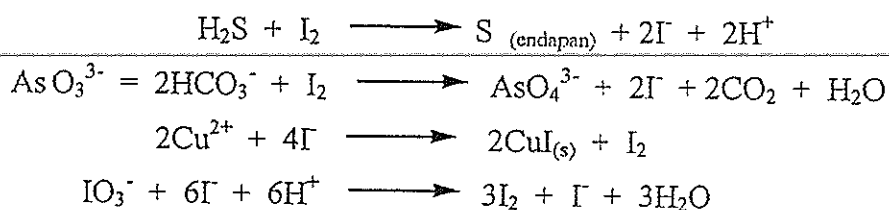
$$\frac{0,004750}{1000 \times BA Fe/1000} = 0,0850 N$$

$$Konsentrasi K_2Cr_2O_7 = 0,0850 N \times 25 mL/15 mL = 0,1418 N$$

Maka persentase besi

$$\frac{35,15 \times 0,1418 \times BA Fe_2O_3 / 2000}{0,5} \times 100 = 79,60 \% \text{ sebagai } Fe_2O_3$$

**Contoh 4:** Iodo/iodimetri. Sulfur dari sampel baja dibebaskan sebagai  $H_2S$  kemudian dititrasi dengan 1,6 mL 0,0500N larutan iodin. Hitunglah persentase S dalam baja ! Berapakah jumlah 1 mL iodin sebagai  $As_2O_3$ ? Berapa jumlah mL iodin yang akan direduksi oleh 40 mL  $Na_2S_2O_3$  bila 1 mL larutan ini ekuivalen dengan 0,006354 gram Cu? Berapa jumlah larutan ion-iodat yang mengandung 10 mmol  $KIO_3$  dan 50 gram KI per liter yang diperlukan untuk menitrasi  $H_2S$  dari 5 gram baja di atas ? Persamaan-persamaan reaksi yang terlibat adalah:



**Jawaban:** Persentase S

$$\frac{1,6 \times 0,5 \times \frac{BA S}{2} \frac{1}{1000}}{4} \times 100 = 0,032 \%$$

Jumlah 1 mL iodin sebagai  $As_2O_3$

$$1 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ N} \times \frac{\text{BM } \text{As}_2\text{O}_3}{4} \frac{1}{1000} = 0,002473 \text{ gram}$$

penambahan KI pada larutan  $\text{Cu}^{2+}$  akan mereduksi ion ini menjadi  $\text{Cu}^+$  dengan membebaskan sejumlah iodin yang ekuivalen dengan jumlah  $\text{Cu}^{2+}$  yang ada. Iodin bisa dititrasi dengan larutan tiosulfat dan normalitas larutan dapat ditentukan dari jumlah Cu yang ada. Dalam hal di atas normalitas larutan tiosulfat adalah

$$\frac{0,006354}{1000 \times \frac{\text{BA Cu}}{1000}} = 0,1000$$

Maka volume  $0,05 \text{ N I}_2$  adalah

$$40 \times (0,1000/0,05) = 80 \text{ mL}$$

Sepuluh mmol  $\text{KIO}_3 = 60 \text{ mgrek}$ , konsentrasi  $\text{KIO}_3 = 0,0600 \text{ N}$ .

$$\frac{x \cdot 0,0600 \cdot \text{BA S} / 2000}{5} \cdot 100 = 0,0320$$

$$x = 1,67 \text{ mL}$$

Reaksi



Adalah reaksi reversibel. Arsen (III) dioksidaasi oleh iodin dalam larutan netral, sedangkan arsen (V) direduksi dalam suasana asam dengan melepaskan ion bebas. Reaksi ini dapat digunakan untuk menentukan kedua bentuk arsen bila keduanya berada dalam satu larutan.

**Contoh 5: Bromatometri.** Sepuluh mililiter larutan mengandung  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{MgSO}_4$ , diencerkan hingga volume 100 mL. Dari larutan encer ini

diambil 25 mL dan dititrasikan dengan NaOH 0,123 M sebanyak 20 mL. Diambil pula 25 mL larutan encer tersebut dan ditambahkan ke dalamnya oksin (dalam suasana alkali). Endapan yang terbentuk disaring dan dilarutkan dalam HCl encer. Setelah ditambah KBr larutan dititrasikan dengan KBrO<sub>3</sub> 0,1 N sebanyak 7,5 mL.

- Tentukan normalitas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> !
- Tentukan kandungan Mg dalam larutan sampel (BA Mg = 24)

**Jawaban:** *Reaksi-reaksi*



*Penambahan Br<sup>-</sup> setara dengan 0,1 N KBrO<sub>3</sub> 7,5 mL*

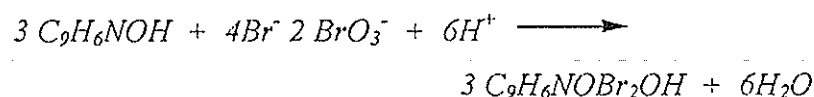
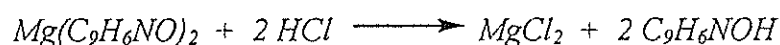
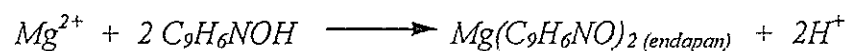
- Duapuluh lima mililiter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> setara dengan 20 mL 0,125 N NaOH, maka konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> encer*

$$= \frac{20 \text{ mL} \times 0,125 \text{ N}}{25 \text{ mL}}$$

$$= 0,1 \text{ N}$$

*dan konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mula-mula sama dengan 0,1 N x 10 = 1 N*

- Secara lengkap, reaksi di atas adalah*



$$7,5 \text{ mL } KBrO_3, 1 N = (7,5 \times 0,1)/6 \text{ mmol}$$

$$\text{Berarti jumlah oksin} = 3/2 \times 0,75/6 \text{ mmol}$$

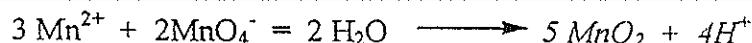
$$\begin{aligned} Mg^{2+} &= 1/2 \times 0,75/4 \text{ mmol} \\ &= (0,75 \times 24)/8 \text{ mgram} \\ &= 2,25 \text{ mgram}/25 \text{ mL sampel} \end{aligned}$$

dalam 100 mL,

$$\begin{aligned} &= (100/25) \times 2,25 \text{ mgram} \\ &= 9 \text{ mgram per } 100 \text{ sampel encer, atau} \\ &= 90 \text{ mgram}/10 \text{ mL sampel pekat.} \end{aligned}$$

#### Latihan:

1. Tentukan jumlah  $Pb_3O_4$  (=  $PbO_2 \cdot 2PbO$ ) yang harus dilarutkan dalam campuran 30 mL  $H_2SO_4$  6 N dan 2,0 mmol  $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  sehingga 30 mL larutan  $KMnO_4$  0,1000 N setara dengan jumlah kelebihan oksalat.
2. Suatu sampel baja seberat 2,2 gram dan menandung 0,620 % Mn dilarutkan dalam pelarut yang sesuai dan Mn dititiasi dengan larutan standar  $KMnO_4$  (suasana netral). Reaksi adalah



Bila jumlah  $KMnO_4$  yang diperlukan adalah sebanyak 6,88 mL, Tentukan jumlah  $KMnO_4$  tiap mL sebagai

- a.  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
  - b.  $As_2O_3$
3. Berapakah normalitas larutan  $KMnO_4$  bila 40 mL larutan ini dapat mengoksidasi sempurna kalium tetraoksalat dihidrat yang larutannya ekuivalen

- dengan 30 mL larutan 0,5 N NaOH. Berapa gram  $\text{As}_2\text{O}_3$  dalam suasana asam dapat teroksidasi menjadi asam arsenat,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .
4. Suatu sampel baja 5 gram diberi perlakuan HCl dengan membebaskan gas  $\text{H}_2\text{S}$ . Gas ini di titrasi dengan larutan yang mengandung 0,01 mol  $\text{KIO}_3$  dan 80 gram KI per liter. Bila titrasi memerlukan volume penitrasi sebanyak 3 mL, Tentukan persentase S dalam sampel baja !
  5. Tentukan jumlah kesetaraan 1 mL larutan  $\text{KBrO}_3$  sebagai gram titan dalam metode analisis dimana titanium diendapkan sebagai titanil oksinat ( $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ ) dan oksin dalam endapan dititrasi dengan prosedur yang benar dengan metode bromatometri.

**Soal-soal (Tugas):**

1. Tentukan persentase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dalam bijih besi jika 0,5 gram cuplikan dilarutkan dalam asam dan direduksi menjadi ferro, memerlukan 35,15 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dimana tiap 15 mL  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ekuivalen dengan 25 mL larutan  $\text{KMnO}_4$ . Larutan  $\text{KMnO}_4$  tiap mL dapat mengoksidasi sempurna 0,00475 gram Fe.
2. Ke dalam 50 mL larutan yang mengandung 0,5 gram garam KI kotor ditambahkan 1 mmol  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dan 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 N. Selanjutnya larutan dididihkan untuk menghilangkan  $\text{I}_2$  yang terjadi. Setelah didinginkan ke dalam larutan yang mengandung kelebihan ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  ditambah garam KI berlebih. Titrasi terhadap larutan ini memerlukan 10 mL larutan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,05 N. Tentukan konsentrasi ion  $\text{I}^-$  dalam larutan semula !



## **BAB V**

### **ANALISIS GRAVIMETRI**

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM**

Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri, menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS**

Mahasiswa memiliki pengetahuan dasar analisis gravimetri, bisa memilih metode mengetahui tingkat kemurnian produk dan kondisi analisis yang terbaik, bisa melakukan analisis dengan benar sesuai tahap-tahap yang harus dilalui; bisa memilih reagen pengendap terbaik sesuai analit dan mampu menerapkan metode ini pada analisis sampel-sampel

**BAB  
V**

**ANALISIS GRAVIMETRI**

**5.1 Pendahuluan**

Analisis gravimetri merupakan bagian analisis kuantitatif untuk menentukan jumlah zat berdasarkan pada penimbangan. dari hasil reaksi setelah bahan/analit yang dianalisis diperlakukan terhadap pereaksi tertentu. Hasil reaksi dapat berupa: gas, atau suatu endapan yang dibentuk dari bahan yang dianalisis, dan residu. Berdasarkan macam hasil yang ditimbang, metode gravimetri dibedakan dalam kelompok metode evolusi gas dan metode pengendapan.

Pada cara evolusi bahan direaksikan dengan cara pemanasan atau ditambahkan pereaksi tertentu sehingga timbul /menghasilkan gas. Pada umumnya yang dicari adalah banyaknya gas yang dihasilkan dari reaksi tersebut. Untuk mencari /menentukan banyaknya gas yang terjadi dapat dilakukan

a. Secara tidak langsung

Menimbang analit setelah bereaksi, berat gas diperoleh sebagai selisih berat analit sebelum dan sesudah reaksi.

b. Cara langsung

Gas yang terjadi dari hasil reaksi ditimbang setelah diserap oleh suatu bahan khusus sebagai adsorben gas tersebut

Penimbangan pada metode langsung adalah penimbangan adsorben. Berat gas diketahui dari selisih berat penimbangan adsorben sebelum dan sesudah menyerap gas.

Dalam cara pengendapan, analit direaksikan dengan pereaksi tertentu sehingga terjadi suatu endapan, dan endapan inilah yang ditimbang. Atas dasar cara pembentukan endapan maka gravimetri dibedakan menjadi dua macam ;

- a. Endapan dibentuk dari reaksi analit dengan suatu pereaksi, endapan biasanya berupa senyawa, sehingga baik kation maupun anion akan diendapkan, bahan pengendap dapat sebagai bahan anorganik maupun organik. Cara ini dikenal sebagai cara GRAVIMETRI.
- b. Endapan dibentuk secara elektrokimia, dengan perkataan lain analit dielektrolisis sehingga terjadi logam sebagai endapan. Cara ini dikenal sebagai ELEKTROGRAVIMETRI

### 5.2 Metode, Kemurnian dan Kondisi Pengendapan

Pada pendahuluan telah dibicarakan bahwa analisis gravimetri dilakukan dengan mereaksikan analit dengan suatu pereaksi sehingga terbentuk senyawa yang mengendap, endapan ditimbang dan dari berat endapan dapat dihitung banyaknya analit. Dalam prosedur gravimetri beberapa persoalan perlu diperhatikan agar hasil analisis dapat dianggap baik dan benar. Faktor-faktor tersebut meliputi kesempurnaan pengendapan, kemurnian endapan, dan susunan endapan.

**Kesempurnaan Pengendapan.** Untuk memperoleh kesempurnaan pengendapan, pengendapan harus diusahakan sesempurna mungkin, dengan mengatur kelarutan endapan agar sekecil mungkin. Hal ini dapat dilakukan dengan mengatur faktor-faktor kelarutan zat :

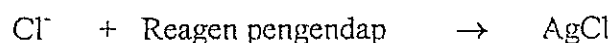
- a. Sifat endapan, dapat dilihat dari harga  $K_{sp}$ . Sebagai contoh, pada penentuan  $Cl^-$ , ion  $Cl^-$  akan diendapkan sebagai  $AgCl$  dari pada  $PbCl_2$ .  $PbCl_2$  lebih mudah larut dari pada  $AgCl$  (terlihat dari harga  $K_{sp}$  )
- b. Pemberian ion pengendap berlebihan, akan menyebabkan pergeseran kesetimbangan.
- c. Pada umumnya suhu tinggi akan memperbesar kelarutan endapan, Bila perbedaan kelarutan pada suhu itu besar, maka pada waktu pengendapan suhu larutan dibuat rendah. Sebagai contoh, pengendapan  $Mg^{2+}$  sebagai  $MgNH_4PO_4$  secara gravimetri diendapkan dengan air es, tetapi  $Fe(OH)_3$  dan  $BaSO_4$  akan lebih sempurna diendapkan pada larutan mendidih, sebab reaksi berjalan cepat dan kemurnian endapan akan lebih baik.

- d. Sifat polaritas larutan perlu dikurangi dengan menambahkan misalnya alkohol, karena endapan elektrolit sebagai suatu senyawa polar juga akan berkurang kelarutannya (lebih mudah mengendap).

**Kemurnian endapan.** Endapan murni ialah endapan yang bersih, tidak mengandung molekul-molekul lain atau zat-zat lain sebagai pengotor atau kontaminan. Pengotoran (kontaminasi) oleh zat-zat lain mudah terjadi karena endapan timbul dari larutan yang berisi berbagai zat. Kontaminasi dapat terjadi karena zat-zat lain dalam larutan teradsorpsi atau terokulasi (terkurung diantara butir-butir endapan yang menggumpal menjadi satu) oleh endapan utama. Endapan yang kotor akan lebih berat dari semestinya, maka akan mempengaruhi dalam perhitungan (kesalahan ini merupakan kesalahan positif). Untuk itu harus diusahakan kemurnian endapan mendekati 100 %. Usaha-usaha dilakukan baik sewaktu pembentukan endapan (proses pengendapan) maupun sesudah pengendapan.

**Susunan endapan.** Dalam Analisis gravimetri susunan endapan akhir sangat menentukan dalam perhitungan. Pada pengendapan Cl dalam larutan NaCl dengan AgNO<sub>3</sub>, susunan endapan akhir yang didapatkan sebagai AgCl.

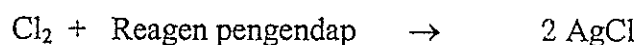
Dalam perhitungan Analisis gravimetri secara stokiometri kita dikenal faktor gravimetrik.



Dari reaksi tersebut diperoleh satu mol AgCl dari satu mol Cl<sup>-</sup> maka

$$\frac{g \text{ Cl}^-}{g \text{ AgCl}} = \frac{\text{Berat atom Cl}}{\text{Berat molekul AgCl}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}}{1 \text{ mol AgCl}}$$

$$g \text{ Cl}^- = g \text{ AgCl} \frac{\text{Berat atom Cl}}{\text{Berat molekul AgCl}} \quad (g \text{ Cl} / g \text{ AgCl})$$



di peroleh 2 mol AgCl setiap 1 mol Cl<sub>2</sub>,

$$G \text{ Cl}_2 = g \text{ AgCl} \frac{\text{Beratmolekul Cl}_2}{2 \cdot \text{Berat molekul AgCl}} (g \text{ Cl}_2 / g \text{ AgCl})$$

$$\text{Faktor Gravimetri} = \frac{\text{Berat molekul subs tan yang dicari}}{\text{Berat molekul subs tan yang diendapkan}} \times \frac{a}{b}$$

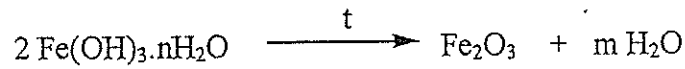
$$\text{Berat (g)} \times \frac{\text{Berat molekul subs tan yang dicari}}{\text{Berat molekul subs tan yang diendapkan}} \times \frac{a}{b} = \text{subs tan yang dicari (g)}$$

Tabel 5.1 Faktor gravimetri beberapa spesies

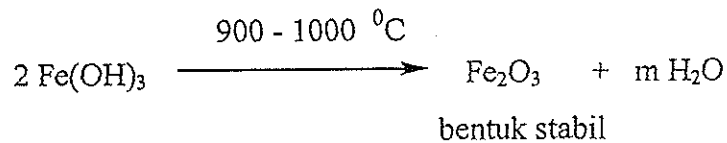
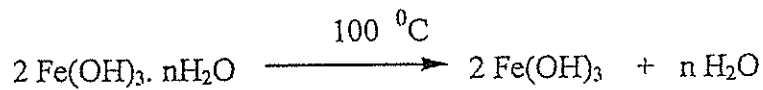
Spesies	Bentuk endapan	Faktor gravimetri
SO <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BM SO <sub>3</sub> /BM BaSO <sub>4</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 BM Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /3 BM Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 BA Fe/BM Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MgO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2 BM MgO/BM Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BM P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /BM Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

$$\% \text{Substan sampel} = \frac{\text{Berat endapan (g)} \times \text{faktor gravimetri}}{\text{Berat sampel (g)}} \times 100\%$$

Contoh:



Tahap perubahan yang terjadi pada pemanasan dengan suhu tinggi adalah :



$$\text{gram Fe}_2\text{O}_3 = \frac{2 \text{ BA Fe}}{\text{BM Fe}_2\text{O}_3}$$

Bila  $W_0 = \text{g Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dan  $W_1 = \text{g Fe}_2\text{O}_3$

$$\% \text{ Fe dalam bahan} = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{2 \text{ BA Fe} / \text{BM Fe}_2\text{O}_3 \times \text{gram Fe}_2\text{O}_3}{\text{gram Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}} \times 100$$

### 5.3 Tahap-tahap Analisis Gravimetri

Tahapan analisis gravimetri meliputi

1. pelarutkan analit
2. pengaturan kondisi larutan; pH, temperatur

3. pengendapan
4. menumbuhkan kristal endapan (*digestion* atau *aging*)
5. penyaringan dan pencucian endapan
6. pemanasan atau pemijaran endapan untuk mendapatkan endapan kering dengan susunan tertentu yang stabil dan spesifik.
7. pendinginan dan penimbangan endapan
8. perhitungan

Untuk memudahkan langkah ke-5, maka endapan yang terbentuk diupayakan kasar/besar dengan mengatur kondisi larutan agar endapan yang terbentuk tidak terlalu cepat atau terlalu mudah. Pada umumnya endapan kasar lebih murni dari endapan yang halus.

**Endapan *Bulky*.** Yaitu endapan dengan volume atau berat besar tetapi berasal dari analit yang sedikit. Endapan ini sering diupayakan untuk mengurangi kesalahan relatif dalam Analisis. Sebagai contoh, pada penentuan Mg dengan pemijaran: Mg diendapkan sebagai  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , setelah pemijaran Mg diperoleh dalam bentuk  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Cara lain tanpa pemijaran; Mg diendapkan sebagai  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , setelah dikeringkan kemudian ditimbang. Dari penimbangan dua endapan tersebut, cara kedua akan lebih besar mengkonsumsi volume analisis dan diperoleh endapan yang lebih berat. Selama proses pengendapan, pencucian, pengeringan dan langkah-langkah lain apabila ada endapan tertinggal/tercecer sehingga tidak ikut tertimbang, maka kesalahan dalam perhitungan yang timbul akan lebih besar pada cara pertama.

**Endapan spesifik.** Endapan spesifik ialah endapan yang terbentuk karena pereaksi yang ditambahkan hanya dapat mengendapkan komponen yang dianalisis. Dengan demikian endapan yang terbentuk tidak perlu diawali dengan pemisahan komponen-komponen yang mungkin akan ikut mengendap bila dipakai pereaksi non spesifik. Secara singkat syarat-syarat untuk analisis gravimetri:

1. kelarutan endapan sekecil mungkin
2. kemurnian tinggi
3. mempunyai susunan tetap, tertentu, stabil
4. kristal endapan kasar
5. endapan *bulky*
6. endapan spesifik

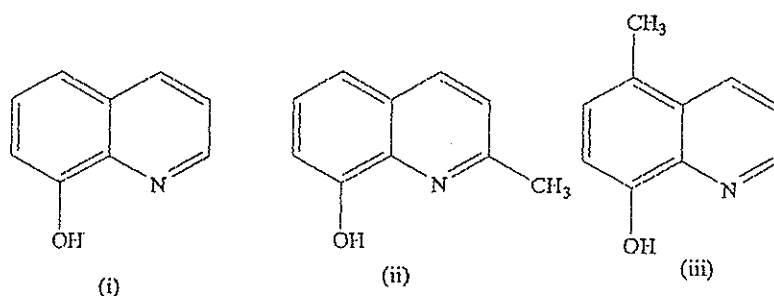
Dua syarat terakhir merupakan upaya untuk mempermudah analisis.

#### 5.4 Pereaksi Pengendap Organik

**Peranan Pereaksi Organik.** Pemisahan dengan pengendapan satu atau lebih ion-ion anorganik dapat dilakukan dengan penambahan pereaksi organik. Pereaksi organik memiliki struktur yang berukuran besar (berat molekul besar) maka penentuan sejumlah kecil ion dapat ditentukan dengan pembentukan endapan dalam jumlah yang besar. Endapan ini dipersyaratkan memiliki sifat spesifik, kemudian dikeringkan atau dibakar dan ditimbang sebagai oksidanya. Pereaksi-pereaksi organik yang digunakan adalah pereaksi yang mampu membentuk kelat (tinjau kembali bahasan pada bab III).

Karakter endapan organik ini memiliki sifat yang berbeda dengan endapan anorganik. Dalam usaha pembentukan struktur kelat ligan harus mempunyai atom H yang dapat diganti dan elektron yang digunakan untuk pembentukan koordinasi. Pereaksi organik bersifat selektif. Selektivitas ini berarti pereaksi organik hanya dapat bereaksi dengan beberapa logam tertentu dan memisahkannya dengan logam lain untuk diendapkan. Selektivitas pereaksi ini berkaitan dengan faktor sterik pereaksi. Sebagai contoh, pada gambar 5.1 di bawah ini 8-hidroksikuinolin dapat mengendapkan Al tetapi 2-metil-8-hidroksikuinolin atau 5-metil-8-hidroksikuinolin tidak dapat melakukannya. Contoh lain adalah substitusi derivat dari senyawa-senyawa 1-10-fenantrolin (struktur vi) atau 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (v) dan 4,7-difenil-1,10-fenantrolin (vi). Pereaksi iv dan vi selektif untuk besi (II) dan pereaksi v selektif terhadap tembaga (II) akibat faktor sterik. Selektivitas ini dapat dikontrol dengan

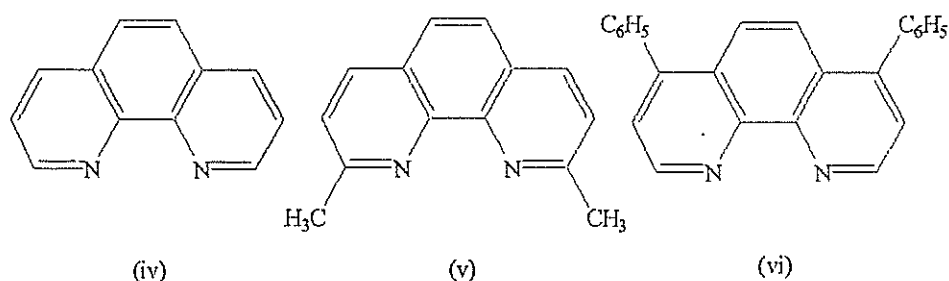
pengaturan pH, penggunaan *masking agent* atau *sequestering agent*. Al dapat diendapkan dengan oksin bila Cu dan Zn di-*masking* dengan KCN.



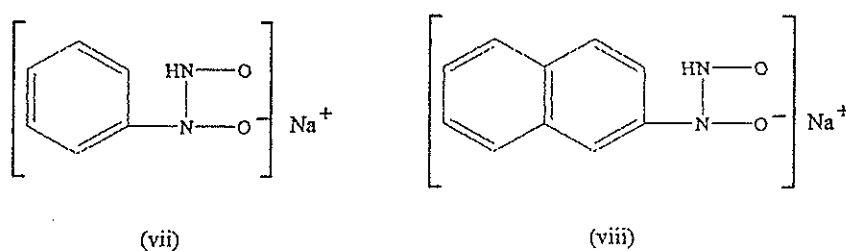
Gambar 5.1 8-hidroksikuinolin dan turunannya

**Kriteria Pemilihan Pereaksi Organik.** Beberapa hal harus diperhatikan dalam pemilihan pereaksi organik

1. Pereaksi organik harus bersifat selektif. Pereaksi seperti dimetil glioksim atau 1-nitroso-2-naftol digunakan untuk mengendapkan Ni atau Co, Cupferon untuk besi, asam kuinaldat untuk Cu, asam mandelat untuk Zr, adalah contoh pemilihan yang didasarkan pada selektivitas.
2. Endapan organik tidak mengandung pengotor kopresipitasi dan endapan ionik lain.
3. Ion logam dalam jumlah sedikit harus dapat diendapkan dalam jumlah (berat) yang besar, sehingga dapat dilakukan pengendapan pada tingkat mikro dan semimikro.
4. Pereaksi organik dapat dimodifikasi dengan penambahan rantai atau gugus lain. Aspek ini penting, misalnya untuk keperluan analisis lanjut. Pada gambar 5.3 di bawah adalah contoh dari aspek ke empat ini, cuperon (i) dan neocuperon (ii).



Gambar 5.2 Substitusi dan faktor sterik



Gambar 5.3 Cupferron (vii) dan Neocupferron (viii)

Endapan organik memiliki sifat penting, dapat larutkan dalam asam dan reagen yang dibebaskan dianalisis secara titrimetri redoks. Logam-logam oksin dilarutkan dalam asam ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kemudian dititrasi dengan larutan  $\text{KBrO}_3$ . Kedua, beberapa endapan membentuk warna yang bermanfaat dalam analisis lanjutan dengan kolorimetri atau metode lain. Sifat lain, adalah sifat kuat ikatan kovalen pada kompleks-logam dan pereaksi adalah kuat maka dimanfaatkan untuk analisis ekstraksi pelarut untuk pemisahan logam-logam tertentu dari logam lain. Sifat suatu kelat yang umumnya anhidrat memerlukan pencucian dengan alkohol (bukan asetat, yang bisa melarutkan kelat). Kelat dapat dikeringkan pada temperatur  $105 - 110^\circ\text{C}$  karena sifat hidrofobinya.

Dengan adanya beberapa keuntungan ini, pereaksi organik tetap dihadapkan pada kendala. Kecilnya kelarutan pereaksi di dalam air dan sulitnya mendapatkan pereaksi dalam keadaan murni. Kelarutan tersebut memunculkan penggunaan alkohol atau asam asetat sebagai pelarut, padahal dengan pelarut ini tak dapat diketahui berapa banyak pereaksi harus ditambahkan untuk mengetahui kondisi ekse-

(berlebih). Sedangkan tingkat kemurnian pereaksi organik berkaitan dengan kemampuan pereaksi membentuk struktur keto-enol, misalnya, yang menyebabkan kesalahan pada analisis kolorimetri.

Endapan-endapan organik penting:

1. Dimetil glioksim untuk Ni. Pemakaian pereaksi berlebih harus dihindarkan untuk melawan pembentukan endapan pereaksi itu sendiri. Biasanya perlu penambahan pereaksi pelindung, sitrat atau tartarat (*sequesting agent*).
2. Cupferron untuk Fe(III) dan Cu, pada kondisi asam, dingin dan perlunya endapan untuk dibakar kemudian ditimbang.
3. 8-hidroksikuinolin untuk Mg, yang ditambahkan pada keadaan dingin, endapan dicuci dalam keadaan air hangat. Endapan dilarutkan dalam asam dan dititrasi.
4. Salisi'dioksim untuk Cu dengan penggunaan asam tartarat untuk *masking agent*.
5. 1-nitroso-2-naftol untuk logam Co pada kondisi asam. Endapan dibakar dan ditimbang sebagai  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pereaksi dipreparasi dalam asam asetat glasial dan akuades.
6. Asam kuinaldat untuk Cu, sebagai pereaksi pengomplek yang sensitif.
7. Asam mandelat untuk Zr. Endapan dibakar dan oksidanya ditimbang.
8. Asam antranilat untuk beberapa logam (khususnya Cu), dalam bentuk garam natrium.

### 5.5 Aplikasi

Contoh-contoh analisis gravimetri sampel berikut akan menghasilkan data-data gravimetrik yang bermanfaat dalam analisis kimia, dari persentase komponen penyusun sampel, penentuan berat atom suatu unsur, berat molekul (massa molekul relatif) senyawa dan rumus empiris senyawa dan mineral; yang dapat dicapai dengan cara analisis gravimetri langsung, tak langsung atau menggabungkan dengan data dari metode analisis lain.

**Penentuan Berat Atom.** Prosedur analisis dilakukan dengan memanfaatkan molekul tertentu dengan tingkat kemurnian tinggi. Molekul ini ditimbang dan persentase tiap komponen penyusun ditentukan secara gravimetrik. Perhitungan yang diperlukan adalah sebagaimana prosedur gravimetri biasa, kecuali adanya faktor berat atom unsur tertentu sebagai faktor yang belum diketahui (untuk ditentukan dengan cara ini).

**Penentuan Rumus Molekul Senyawa.** Analisis kimia senyawa dengan komposisi yang belum diketahui ditujukan untuk mengetahui proporsi konstituen senyawa tersebut. Proporsi ini digunakan untuk menentukan rumus empiris senyawa. Pada tahap selanjutnya diperlukan data berat molekul senyawa untuk mengetahui faktor pengali terhadap rumus empiris, yang telah diketahui sebelumnya, sehingga diperoleh rumus molekul senyawa. Penentuan berat molekul senyawa mensyaratkan data analisis lain seperti mengetahui densitas uap, metode penurunan titik beku, kenaikan titik didih atau dengan cara lain.

Gambaran berikut memberikan ilustrasi metode penentuan densitas uap untuk maksud di atas. Gas-gas yang memiliki volume yang sama pada kondisi tekanan dan temperatur yang sama memiliki jumlah mol yang sama (Hukum Avogadro). Sehingga berat molekul gas proporsional dengan densitasnya. Telah diketahui bahwa pada kondisi standar, satu mol gas memiliki volume sebesar 22,4 L. Bila suatu gas pada kondisi tekanan dan temperatur yang diketahui dapat ditentukan volumenya maka berat gas tersebut pada kondisi standar juga dapat dihitung dan berat molekul gas juga dapat ditentukan. Sampel cairan atau padatan dapat diperlakukan sejenis apabila sampel tersebut dapat dikonversi ke fasa gas tanpa mengalami dekomposisi atau perubahan tingkat asosiasi molekulernya.

Pada metode penurunan titik beku atau kenaikan titik didih, bahwa molekul terlarut akan memberikan efek tersebut dan tingkat perubahannya sebanding dengan jumlah molekul atau ion terlarut. Untuk molekul yang tak terionisasi, pelarutan satu mol zat akan menurunkan titik beku air sebesar  $1,86^{\circ}\text{C}$  dan menaikkan titik didih air sebesar  $0,52^{\circ}\text{C}$ . Untuk keadaan ini (larutan berair)

$$\frac{\text{Gram solut}}{\text{BM solut}} \times \frac{1000}{\text{gram air}} \times 0,52 = \text{kenaikan titik didih}$$

(suku ketiga = 1,86 bila yang digunakan adalah metode penurunan titik beku)

Untuk solut yang terionisasi, perubahan titik didih atau titik beku terjadi lebih besar karena jumlah partikel dalam larutan juga lebih banyak. NaCl akan memberikan perubahan titik didih atau titik beku dua kali lebih besar dari pada perubahan yang terjadi untuk solut yang tak terionisasi.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  masing-masing tiga kali dan empat kali lebih besar, dan seterusnya. Solut-solut dalam sistem nonair juga dapat dilakukan prosedur yang analog. Sehingga penentuan berat molekul sampel dapat dilakukan dengan cara melarutkan sejumlah tertentu sampel ke dalam sejumlah tertentu solven dan mengukur titik didih atau titik bekunya.

**Penentuan Rumus Empirik Mineral.** Suatu analisis yang teliti akan memberikan cara pada penentuan rumus empirik suatu mineral dengan tingkat kemurnian tinggi. Rumus molekul mineral tidak bisa ditentukan dengan metode kimia fisika biasa, karena material tersebut tidak bisa diuapkan dilarutkan dengan tanpa mengalami perubahan. Metode penentuan rumus empirik mineral analog dengan metode sejenis dengan perbedaan bahwa konstituen biasanya diekspresikan sebagai bentuk oksidanya. Apabila persentase konstituen berhasil diketahui, dan dibagi dengan berat molekul oksidanya maka jumlah mol konstituen (misalnya dalam 100 gram sampel) dapat dihitung. Dengan diketahuinya jumlah mol konstituen-konstituen maka dapat dibuat rasio penyusun mineral (sebagai rumus empiriknya).

**Penentuan Rumus Mineral yang Melibatkan Fenomena Isomorfi.** Fenomena isomorfi merupakan komplikasi dalam penentuan rumus empiris/molekul suatu mineral. Isomorfi merupakan *replacement* (perindahan/pergeseran) parsial suatu konstituen dengan konstituen lain yang memiliki karakter yang sama. Fenomena ini juga menjadi fakta bahwa karena tingkat *replacement* yang berbeda, sampel mineral sejenis dari lokasi yang berbeda memberikan data analisis yang cukup bervariasi.

Secara umum, suatu konstituen hanya dapat digeser/digantikan oleh konstituen lain dari tipe dan valensi yang sama. Sehingga, sebagai contoh,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

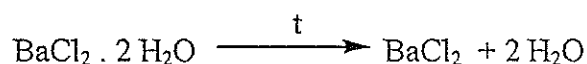
hanya bisa digeser secara parsial atau total oleh  $Al_2O_3$  dan sebaliknya.  $CaO$  dapat digeser oleh  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  dsb. Karena pergeseran ini terjadi pada tingkat yang tidak menentu, maka jumlah mol konstituen mineral tersebut tidak memberikan hubungan perbandingan yang sederhana terhadap konstituen lain. Sebaliknya, bila konstituen B menggeser secara parsial A jumlah mol A dan B sama dengan jumlah mol A bila keberadaannya tidak digeser oleh B. Sehingga bila jumlah mol konstituen tidak menunjukkan hubungan rasio yang sederhana maka jumlah konstituen-konstituen tersebut ditambahkan untuk memperoleh angka rasio dengan konstituen lain yang bulat dan sederhana. Untuk memperjelas uraian ini akan diambil contoh analisis mineral pada bagian lain (lihat contoh, latihan dan soal).

**Metode Gravimetri Tak Langsung.** Cara analisis tak langsung paling sederhana adalah analisis yang melibatkan dua bahan kimia murni disolasi dan ditimbang bersama. Kemudian dilakukan analisis lanjutan atau dengan sampel yang baru digunakan untuk memperoleh data sehingga salah satu komponen dapat diketahui dan komponen lain ditentukan dari selisih jumlah sampel terhadap jumlah komponen pertama.

Cara kedua analisis tak langsung adalah analisis yang melibatkan dua atau lebih substansi kimia yang diisolasi dan ditimbang bersama. Kemudian dilakukan konversi menjadi senyawa lain, menimbanginya atau menentukan jumlah reagen yang dikonsumsi untuk konversi tersebut. Dengan cara ini akan diperoleh dua/lebih persamaan aljabar yang saling independen. Dengan menyelesaikan persamaan tersebut akan diperoleh jumlah sampel yang dianalisis.

**Analisis yang Melibatkan Volatilisasi Simultan dan Reduksi/Oksidasi.** Apabila material memiliki karakter teroksidasi atau tereduksi disamping kemungkinan hilangnya konstituen tertentu karena menguap, maka persentase konstituen setelah pemanasan dapat dihitung dengan mengambil asumsi bahwa proses reduksi atau oksidasi terjadi terlebih dulu sebelum volatilisasi. Dengan kata lain analisis data dilakukan dengan dua tahap.

**Penentuan Air Hidrasi di dalam Kristal Barium Klorida.** Barium klorida dihidrat akan melepaskan air kristalnya pada suhu di atas 100 °C. Dehidrasi ini bebrarti dapat dikerjakan pada temperatur tinggi (800–900 °C) karena BaCl<sub>2</sub> memiliki karakter stabil pada kondisi tersebut.



Prosedur tersebut dikerjakan dengan memanaskan krusibel selama beberapa menit diikuti dengan pendinginan di dalam desikator. Tahap selanjutnya adalah penimbangan dan peletakan sampel di dalam wadah. Sampel diletakkan di atas nyala kecil yang sdikit demi sedikit dinaikkan tingkat panasnya. Pendinginan setelah pemanasan dan penimbangan hingga diperoleh berat tetap. Prosedur yang sama juga bisa diterapkan unuk magnesium sulfat heptahidrat, natrium tetraborat dekahidrat, dan natrium hidrogen fosfat dodekahidrat.

**Penentuan Klorida sebagai Perak Klorida.** Laruan ion klorida sebelum analisis diasidifikasi dengan penambahana asam nitrat encer untuk mencegah penendapan garam-garam perak yang lain, seperti fosfat dan karbonat yang bisa terbentuk pada kondisi netral. Disamping itu, endapan garam lain ini memang lebih mudah disaring. Dengan penambahan larutan perak nitrat yang sedikit berlebih akan mengendapkan perak klorida.

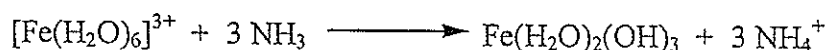


Pada awal terbentuknya, endapan AgCl akan merupakan koloidal yang akan kristal padat dengan bantuan pemanasan pengadukan cepat. Endapan yang telah disaring dicuci dengan asam nitrat, untuk mencegah pembentukan koloid dikeringkan pada 130 – 150 °C dan ditimbang sebagai AgCl.

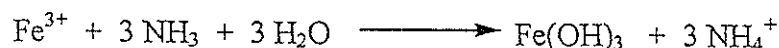
Perak klorida memiliki sifat sensitif terhadap cahaya, yang dapat terdekomposisi menjadi perak dan klorin. Perak yang terdispersi pada larutan perak klorida akan memunculkan warna ungu. Dekomposisi ini bisa diabaikan bila

endapan tidak terpapar cahaya matahari langsung dan dengan pengadukan. Penentuan perak akan lebih baik bila dilakukan di lingkungan dengan tingkat cahaya yang serendah-rendahnya.

**Penentuan Besi sebagai Besi(III)oksida.** Larutan garam besi(III) diberi perlakuan larutan ammonia ekwes untuk mengendapkan oksida besi terhidrat,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . Endapan ini tidak memiliki komposisi yang pasti, karena mengandung sejumlah air dalam bentuk terikat secara kimiawi maupun terserap. Persamaan untuk pengendapan oksida besi terhidrat dapat dituliskan sebagai



atau sebagai



Selama analisis besi, maka unsur lain yang dapat terendapkan oleh keberadaan ammonia harus dihilangkan. Beberapa kation yang dapat terendapkan dengan perlakuan ammonia, antara lain Al, Cr(III), titanium dan zirkonium. Keberadaan reagen pengoksidasi (terutama oksigen di udara) mangan akan terendapkan sebagai dioksida terhidrat. Anion-anion seperti arsenat, fosfat, vanadat dan silikat yang dapat membentuk senyawaan besi tak larut dalam lingkungan asam lemah harus dihilangkan. Keberadaan garam-garam asam hidroksi organik (seperti asam-asam sitrat, tartrat dan salisilat), senyawaan hidroksi (gliserol dan gula), alkali pirofosfat dan florida harus dijaga karena dapat membentuk garam-garam kompleks dan bentuk nonendapan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Hasil kali kelarutan besi(III)oksida berada pada tinglat  $10^{-38}$  sehingga memungkinkan terjadinya pengendapan kuantitatif, bahkan pada lingkungan larutan asam lemah. Endapan pada awal pembentukannya akan merupakan suatu fasa terdispersi yang akan terkoagulasi menjadi massa bersifat gelatin pada perlakuan pemanasan larutan dan dengan keberadaan elektrolit. Pemanasan lanjut akan

memecah agregat sehingga endapan menjadi *slimy* (partikel kecil-kecil). Besi(III)oksida merupakan suatu contoh koloid terflokulasi. Koagulasi sistem seperti ini dapat dibantu dengan menaikkan temperatur larutan.

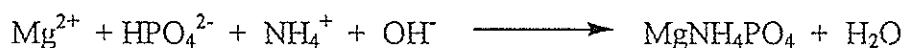
Karakter suatu endapan koloidal adalah memiliki kecenderungan menyerap ion lain. Bila endapan terbentuk pada lingkungan larutan basa, ion yang terserap pertama kali adalah ion hidroksida yang memegang ion positif (adsorpsi sekunder). Bila di dalam sistem larutan pengendap dan pencuci terdapat ion ammonium dalam jumlah berlebih adsorpsi kation lain dapat ditekan sekecil-kecilnya, karena ion ammonium akan teruapkan selama pemanasan endapan. Ion-ion divalen akan terikat lebih kuat dengan mekanisme di atas dibandingkan ion monovalen. Bila tingkat kopresipitasi cukup besar maka pemurnian bisa dipengaruhi oleh pengendapan ulang.

Endapan besi(III)oksida selalu disaring dengan tanpa bantuan pompa penghisap. Penggunaan pompa ini akan memaksa partikel-partikel kecil endapan akan masuk sistem pori penyaring dan justru penyumbat sistem pori penyaring yang akan semakin memperlambat proses penyaringan. Atas pertimbangan ini endapan besi(III)hidroksida dicuci dengan cara dekantasi, endapan selalu diaduk dengan cairan pencuci. Cairan pencuci yang biasa dipilih adalah larutan elektrolit (ammonium nitrat) dengan tujuan untuk mencegah peptisasi dan pembentukan material *slimy*. Penggunaan ammonium klorida pada tahap ini tidak direkomendasikan karena akan terbentuk endapan besi(III)klorida, yang bersifat volatil, selama pemanasan endapan.



Besi(III)oksida terhidrat akan membentuk besi(III) oksida pada pemanasan 1000 °C. Pada temperatur yang lebih tinggi akan terbentuk 3-besi tetroksida secara perlahan. Pemanasan dilakukan pada kondisi pengoksidasi, khususnya selama pembakaran kertas penyaring. Hal ini untuk menghindari terjadinya reduksi menjadi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> atau bahkan menjadi logam besi. Reduksi dapat ditekan dengan cara pembakaran kertas penyaring pada tingkat panas yang rendah, bebas dari udara dan menghilangkan gas-gas pereduksi dari sistem nyala.

**Penentuan Magnesium sebagai Magnesium Fosfat Heksahidrat dan Pirofosfat.** Larutan dingin (asidik) dari garam magnesium ditambah dengan diammonium hidrogenfosfat berlebih dan kemudian ditambah dengan larutan ammonia berlebih untuk mengendapkan ammonium magnesium fosfat heksahidrat pada temperatur ruang:



Proses ini dilakukan pada 15 – 30 °C untuk memastikan bahwa di dalam sistem tak terdapat bentuk monohidrat  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Garam ini bersifat stabil pada kondisi suhu di atas 62 °C. Bila hal ini terjadi, maka sistem harus didiamkan pada temperatur ruang selama 24 jam untuk mengubahnya ke bentuk heksahidrat.

Endapan ini memiliki kelarutan yang relatif tinggi (sekitar 65 mg dm<sup>-3</sup> pada suhu 10 °C dalam akuades). Keberadaan ammonia akan menurunkan jumlah tersebut, dan memiliki kecenderungan membentuk larutan lewat jenuh; karena itu larutan hendaknya didiamkan beberapa jam sebelum difiltrasi. Endapan dicuci dengan larutan ammonia dan ditimbang sebagai bentuk heksahidrat atau pirofosfat. Untuk pirofosfat, endapan dipanaskan pada suhu yang lebih tinggi (lebih dari 1000 °C selama satu jam) menjadi magnesium pirofosfat.

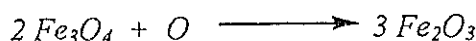
**Aplikasi dalam Analisis Sistematis.** Metode gravimetri juga bisa digunakan untuk analisis sistematis unsur-unsur (kation dan anion), seperti pada metode analisis kualitatif untuk identifikasi ion-ion. Ion-ion diendapkan dengan reagensia pengendap masing-masing.

## 5.6 Contoh, Latihan dan Soal

**Contoh:**

**Contoh 1:** Tentukan jumlah  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang harus ada untuk menghasilkan 0,5430 gram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pada analisis gravimetri ?

**Jawaban:** *Persamaan reaksi untuk menggambarkan perubahan ini akan terlihat bahwa tiap 2 mol  $Fe_3O_4$  akan diperoleh 3 mol  $Fe_2O_3$ ; dengan persamaan hipotetik*



*sehingga*

$$0,5430 \times \frac{2 \text{ BM } Fe_3O_4}{3 \text{ BM } Fe_2O_3} = 0,5430 \times \frac{463,1}{479,1} = 0,5249 \text{ gram } Fe_2O_3$$

**Contoh 2:** Tentukan jumlah (mL) larutan barium klorida yang mengandung 90 gram  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  per liter yang dibutuhkan untuk mengendapkan sulfat sebagai  $BaSO_4$  dari 10 gram  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  murni.

**Jawaban:** *Satu mol  $Ba^{2+}$  bereaksi dengan 1 mol  $SO_4^{2-}$ . Satu mol  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (244 gram) bereaksi dengan 1 mol  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (322 gram). Rasio berat molekul tersebut merupakan faktor gravimetri yang akan digunakan pada perhitungan selanjutnya.*

$$10 \times \frac{\text{BM } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{\text{BM } Na_2SO_4 \cdot 10H_2O} = 10 \times \frac{244}{322} = 7,58 \text{ gram } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

*Karena tiap mililiter reagen mengandung 0,0900 gram  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , maka volume yang diperlukan adalah*

$$\frac{7,58}{0,0900} = 84,2 \text{ mL}$$

**Contoh 3: Metode gravimetri tak langsung:** Dalam analisis 2 gram sampel batu kapur berat oksida besi dan aluminium ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) adalah 0,0812 gram. Dengan metode volumetri, persentase batu kapur sebagai  $\text{FeO}$  adalah 1,5. Berapakah persentase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dalam sampel?

**Jawaban:**

$$\text{Berat FeO} = 2 \times \frac{1,5}{100} = 0,0300 \text{ gram}$$

$$\text{Berat Fe}_2\text{O}_3 = 0,0300 \times \frac{\text{BM Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ BM FeO}} = 0,0333 \text{ gram}$$

$$\text{Berat Al}_2\text{O}_3 = 0,0812 - 0,0333 = 0,0479 \text{ gram}$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,0479}{2} \times 100 = 2,4$$

**Contoh 4:** Suatu senyawa organik diperoleh dari data analisis mengandung 40 % karbon, 6,71 % hidrogen dan sisanya adalah oksigen. Bila senyawa ini dirubah menjadi gas memiliki densitas 2,81 kali densitas oksigen. Tentukan rumus molekul senyawa tersebut !

**Jawaban:** *Dari data densitas, maka berat molekul kira-kira adalah  $2,81 \times \text{BM O}_2 = 90$ . Untuk satu mol senyawa tersebut (90 gram)*

$$\frac{90 \times 0,4}{12,01} = 3 \text{ gram atom C}$$

$$\frac{90 \times 0,0671}{1,008} = 6 \text{ gram atom H}$$

$$\frac{90 \times 0,5329}{16,00} = 3 \text{ gram atom O}$$

maka rumus molekul senyawa tersebut adalah  $C_3H_6O_3$ .

**Contoh 5:** Analisis terhadap sampel batuan diperoleh data  $Al_2O_3$  20,69 %;  $Fe_2O_3$  7,03 %;  $CaO$  27,71 % dan  $SiO_2$  44,55 %. Tentukan rumus empiris sampel.

**Jawaban:** Apabila diasumsikan jumlah sampel adalah 100 gram, jumlah mol masing-masing penyusun adalah

$$\frac{20,69}{BM Al_2O_3} = 0,2028 \text{ mol } Al_2O_3$$

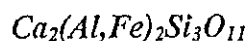
$$\frac{7,03}{BM Fe_2O_3} = 0,0440 \text{ mol } Fe_2O_3$$

Jumlah dua penyusun ini adalah 0,2468 mol

$$\frac{27,71}{BM CaO} = 0,4941 \text{ mol } CaO$$

$$\frac{44,55}{SiO_2} = 0,7414 \text{ mol } SiO_2$$

Dari angka-angka di atas, hanya mol dua komponen pertama saja yang bisa dibuat rasio sederhana satu terhadap yang lainnya, yaitu 1 : 2 : 3. Hal ini mengindikasikan adanya isomorfi antara  $Fe_2O_3$  dan  $Al_2O_3$  sehingga rumus mineral dapat dituliskan sebagai  $(Al,Fe)_2O_3 \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$  atau



**Latihan:**

1. Dua gram sampel NaCl yang mengandung pengotor dilarutkan di dalam air dan diendapkan dengan penambahan perak nitrat berlebih menghasilkan 4,6280 gram perak klorida. Tentukan persentase klorin dalam sampel.
2. Tentukan faktor gravimetri a)  $\text{BaSO}_4$  terhadap Ba, b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  terhadap Nb, c)  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  terhadap MgO, d)  $\text{KClO}_4$  terhadap  $\text{K}_2\text{O}$  dan e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  terhadap  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
3. Suatu sampel batu kapur seberat 1,2456 gram mengandung 0,0228 gram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,3101 gram  $\text{CaSO}_4$  dan 0,0551 gram  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Tentukan persentase a) Fe, b) CaO, c) MgO dalam batu kapur, d) Jumlah  $\text{CO}_2$  yang digunakan dalam asosiasi dengan CaO.
4. Dalam analisis sampel *feldspar* 0,4150 gram sampel menghasilkan campuran KCl dan NaCl seberat 0,0715 gram. Dari garam ini selanjutnya diperoleh 0,1548 gram  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . Tentukan persentase  $\text{Na}_2\text{O}$  di dalam *feldspar*.
5. Analisis gravimetri mineral diperoleh data kadar oksida-oksida sbb.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  38,07 %;  $\text{K}_2\text{O}$  17,70 %; CaO 10,46 % dan  $\text{SiO}_2$  33,70 %. Tentukan rumus empirik mineral.

(Jawaban latihan 5.6 lihat lampiran)

**Seal (Tugas):**

1. Analisis 0,5 gram mineral *feldspar* diperoleh data adanya campuran klorida natrium dan kalium sebanyak 0,1180 gram. Perlakuan lanjutan dengan penambahan  $\text{AgNO}_3$  menghasilkan 0,2451 gram AgCl. Tentukan persentase  $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{K}_2\text{O}$  dalam sampel.
2. Data analisis mineral menunjukkan persentase oksida-oksida sebagai berikut: CaO 45,18 %; MgO 8,10 %; FeO 4 %;  $\text{SiO}_2$  6,02 %;  $\text{CO}_2$  34,67 % dan  $\text{H}_2\text{O}$  2,03 %. Pada pemanasan dengan oksigen bahan yang dipanaskan tidak lagi

mengandung air dan kadar  $\text{CO}_2$  3,3 %. Pada proses tersebut besi mengalami oksidasi menjadi besi(III). Hitung persentase  $\text{CaO}$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dalam material yang dipanaskan.



## **BAB VI**

### **ANALISIS VOLUMETRIK GAS**

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM**

Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri, menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS**

1. Mahasiswa mengetahui hukum-hukum yang mendasari analisis gas
2. Mahasiswa mampu melakukan perhitungan teoritis terhadap problem kuantitatif analisis gas pada kondisi standar dan nonstandar
3. Mahasiswa bisa melakukan perhitungan analisis gas dengan metode absorpsi dan pembakaran

**BAB  
VI****ANALISIS VOLUMETRIK GAS**

Pada bagian ini analisis gas hanya akan membahas problem penentuan komponen campuran gas dan jumlah substansi tertentu dengan mengukur jumlah gas yang dihasilkan pada reaksi kimia selama proses pengukuran. Perhitungan-perhitungan jumlah gas mengasumsikan berlakunya hukum-hukum gas ideal.

Analisis gas dapat dilakukan dengan beberapa cara; pengukuran volume (volumetrik), fisik, dan titrasi volumetri. Metode volumetrik; pengukuran volume campuran gas dilakukan pada kondisi standar atau pada tekanan dan temperatur tertentu. Sejumlah bahan untuk menyerap gas ditambahkan, apabila bahan ini tidak sesuai untuk gas tertentu dimungkinkan untuk digunakan sebagai katalisator dalam penentuan komponen lain pada kondisi tertentu. Volume yang terukur digunakan untuk menghitung komposisi campuran gas. Pengukuran secara fisik dilakukan dengan refraktometer atau spektrofotometer untuk mengkarakterisasi indeks bias, konduktivitas panas dan densitas gas. Gas-gas yang larut dalam air, seperti amonia, HCN, HCl dilakukan dengan metode titrasi volumetri.

Suatu contoh analisis gas diilustrasikan pada penentuan CO berikut. Gas CO dilewatkan pada  $I_2O_5$  hingga terbentuk  $CO_2$  dan  $I_2$ .  $CO_2$  dapat ditangkap dengan  $Ba(OH)_2$  untuk membentuk endapan  $BaCO_3$ . Endapan kemudian ditimbang untuk menentukan jumlah CO yang ada secara stoikiometris. Metode kedua dapat dilakukan dengan menitrasi  $I_2$  yang terbentuk dengan larutan standar  $Na_2S_2O_3$ . Titik akhir titrasi mengindikasikan jumlah  $I_2$  yang terbentuk dan proporsional dengan sampel CO.

Beberapa alat dapat digunakan pada pengukuran volumetrik, pesawat Hample, Orsat, Amber dan Bone/Whell. Prinsip kerja alat-alat ini adalah sama. Gas dari penampungan dilewatkan kolom kaca (buret) melalui pipa kaca. Dari buret gas melewati sederet botol kaca yang berisi adsorben yang spesifik terhadap gas-gas

tertentu. Dengan mengamati tinggi air raksa pada skala pengamat dan jenis adsorben yang digunakan komponen gas dapat ditentukan.

### 6.1 Hukum-hukum Gas Ideal

**Hukum Boyle.** Volume sejumlah tertentu gas pada temperatur tetap berbanding terbalik dengan tekanannya.

$$pv = p'v' = k$$

dengan  $pv$  dan  $p'v'$  adalah tekanan dikalikan volume pada kondisi 1 dan 2 dari sejumlah tertentu gas, dan  $k$  adalah konstanta.

**Hukum Charles.** Volume sejumlah gas berbanding lurus terhadap suhu mutlaknya.

$$\frac{v}{v'} = \frac{T}{T'}$$

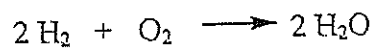
dengan  $v$  dan  $v'$  adalah volume 1 dan 2,  $T$  dan  $T'$  adalah temperatur (K). Kedua hukum gas tersebut dapat digabung menjadi

$$\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$$

**Hukum Dalton.** Tekanan dari beberapa gas merupakan jumlahan dari tekanan masing-masing komponen gas. Tekanan gas tunggal sama dengan tekanan partial gas tersebut pada volume yang sama.

$$p_{\text{total}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

**Hukum Gay-Lussac.** Untuk Gas-gas yang bergabung atau produk-produk gas yang terbentuk; proporsi volume gas yang diukur pada temperatur dan tekanan yang sama akan merupakan rasio bilangan bulat kecil. Untuk reaksi



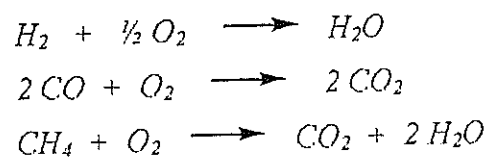
dua bagian volume hidrogen bereaksi dengan satu bagian volume oksigen menghasilkan dua bagian volume uap air.

**Contoh:**

Lima liter campuran gas terdiri dari 0,5 bagian  $\text{H}_2$ , 0,5 bagian  $\text{CO}$  dan sisanya  $\text{CH}_4$ . Apabila campuran ini dibakar, berapa jumlah  $\text{O}_2$  yang dibutuhkan ?

**Jawaban:**

*Reaksi-reaksi pembakaran:*



*Volume masing-masing dalam campuran:*

$$\begin{aligned} V \text{H}_2 &= 50 \% \times 5 \text{ L} = 2,5 \text{ L} \\ V \text{CO} &= 25 \% \times 5 \text{ L} = 1,25 \text{ L} \\ V \text{CH}_4 &= 5 \text{ L} - (2,5 + 1,25) \text{ L} = 1,25 \text{ L} \end{aligned}$$

*Berdasarkan reaksi pembakaran di atas, maka  $\text{O}_2$  yang diperlukan untuk masing-masing reaksi adalah:*

$$\begin{aligned} \text{Reaksi pembakaran } \text{H}_2 &: \text{volume } \text{O}_2 = \frac{1}{2} \times \text{volume } \text{H}_2 = 1,25 \text{ L} \\ \text{Reaksi pembakaran } \text{CO} &: \text{volume } \text{O}_2 = \frac{1}{2} \times \text{volume } \text{CO} = 0,625 \text{ L} \\ \text{Reaksi pembakaran } \text{CH}_4 &: \text{volume } \text{O}_2 = 2 \times \text{volume } \text{CH}_4 = 2,5 \text{ L} \end{aligned}$$

Sehingga volume total  $O_2$  yang diperlukan adalah 4,375 L

**Hukum Avogadro.** Pada kondisi tekanan dan temperatur yang sama, gas-gas ideal yang volumenya sama memiliki jumlah partikel yang sama. Jumlah molekul 1 mol gas sama dengan  $6,023 \cdot 10^{23}$  (bilangan Avogadro).

Pengukuran volume gas-gas yang berada di atas suatu cairan harus mempertimbangkan faktor penjuanan uap cairan. Menurut hukum Dalton, tekanan gas murni pada keadaan ini adalah tekanan barometrik dikurangi tekanan uap cairan pada temperatur tertentu. Apabila pengukuran tersebut terkait dengan tekanan uap air, maka pengukuran tekanan gas tersebut dikoreksi dengan tekanan uap air. Tabel 6.1 merangkum tekanan uap air pada variasi temperatur.

Tabel 6.1 Tekanan uap air

Temperatur $^{\circ}C$	Tekanan MmHg	Temperatur $^{\circ}C$	Tekanan mmHg
0	4,6	21	18,5
1	4,9	22	19,7
2	5,3	23	20,9
3	5,7	24	22,2
4	6,1	25	23,6
5	6,5	26	25,0
6	7,0	27	26,5
7	7,5	28	28,1
8	8,0	29	29,8
9	8,6	30	31,6
10	9,2	31	33,4
11	9,8	32	35,4
12	10,5	33	37,4
13	11,2	34	39,6
14	11,9	35	41,9
15	12,7	40	55,0
16	13,5	50	92,2
17	14,4	60	149,2
18	15,4	70	233,8
19	16,4	80	355,5
20	17,4	90	526,0

**Contoh:**

Sesuai hukum Charles dan Boyle, bila suatu gas kering pada tekanan 755 mmHg dan suhu 26 °C memiliki volume 50 mL, maka pada kondisi standar volume gas dihitung sebagai berikut:

$$\text{Kondisi standar: } p = 760 \text{ mmHg dan } T = 273 \text{ K, maka volume gas adalah}$$
$$50 \text{ mL} \times 755/760 \times 273/299 = 45,4 \text{ mL}$$

Untuk keadaan di atas, apabila volume gas diukur di atas permukaan air, adanya faktor koreksi dari tekanan uap air:

Dari tabel 6.1 tekanan uap air pada 26 °C adalah 25 mmHg.

Tekanan parsial gas sama dengan  $755 - 25 = 730$  mmHg.

Volume gas pada kondisi standar adalah

$$50 \text{ mL} \times 730/760 \times 273/299 = 43,9 \text{ mL.}$$

Perhatikan perbedaan volume terhitung karena perbedaan kondisi pengukuran.

## 6.2 Analisis Volumetrik Gas

Pada metode volumetrik gas, meliputi cara-cara analisis dengan reaksi kimia yang menghasilkan gas. Jumlah gas yang terukur digunakan sebagai dasar penghitungan jumlah substansi sampel. Menurut hukum Avogadro, berat dari volume gas yang sama proporsional dengan berat molekulnya. Berat gas (gram) dari 22,4 L sembarang gas pada kondisi standar mengindikasikan berat molekul gas tersebut. Bila berat molekul suatu gas dan volumenya diketahui maka jumlah gas dapat dihitung.

**Metode Absorpsi.** Campuran gas dilewatkan pada suatu seri adsorben pada temperatur dan tekanan yang dijaga konstan selama pengukuran. Selisih volume gas sebelum dan sesudah dilewatkan pada adsorben menunjukkan jumlah gas yang terserap dan jumlah ini biasanya diekspresikan sebagai persen volume. Tabel 6.2 merangkum sejumlah reagen yang digunakan sebagai adsorben penentuan gas-gas.

Tabel 6.2 Beberapa reagen sebagai adsorben gas-gas

Gas	Reagen
Karbon dioksida	NaOH, KOH
Hidrokarbon tak jenuh ( <i>illuminant</i> )	Air brom, Asam sulfat berasap, Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Oksigen	CuO pada 600 °C Larutan <i>pyrogallol alkalin</i> , Fosfor kuning, CaCl <sub>2</sub> , Natrium tionit
Karbon monoksida	CuCl amoniakal CuO pada 285 °C
Hidrogen	Busa paladium, Larutan Palladous chloride, Larutan colloidal palladium

**Contoh soal:**

Sampel gas sebanyak 80 mL dilewatkan pada deretan adsorben larutan KOH, asam sulfat berasap, larutan pirogalol alkalin dan larutan CuCl amoniakal. Setelah tiap perlakuan residu gas pada temperatur dan tekanan tetap diukur sebanyak 78,7; 75,5; 75,1 dan 68,3 mL. Tentukan komposisi gas (%) !

**Jawaban:**

$$\text{Volume } CO_2 = 80 - 78,7 = 1,3 \text{ mL (pada KOH)}$$

$$\text{Volume } illuminant = 78,7 - 75,5 = 3,2 \text{ mL (pada asam sulfat berasap)}$$

$$\text{Volume } O_2 = 75,5 - 75,1 = 0,4 \text{ mL (pada lart. Pirogalol alkalin)}$$

$$\text{Volume } CO = 75,1 - 68,3 = 6,8 \text{ mL (pada CuCl amoniakal)}$$

Persentase komponen gas adalah:

$$1,3/80 \times 100 = 1,6 \% \text{ gas } CO_2$$

$$3,2/80 \times 100 = 4 \% \text{ illuminant}$$

$$\begin{aligned}
 &0,4/80 \times 100 && 0,5 \% \text{ gas } O_2 \\
 &6,8/80 \times 100 && = 8,5 \% \text{ gas } CO \\
 \text{dan} &68,3/80 \times 100 && = 85,4 \% \text{ gas inert.}
 \end{aligned}$$

**Metode Pembakaran.** Bila suatu campuran gas mengandung satu atau lebih komponen, dapat terbakar oleh oksigen, maka komposisi campuran dapat ditentukan dengan pengukuran penurunan volume gas, jumlah CO<sub>2</sub> terbentuk, volume oksigen yang dikonsumsi atau gabungan pengukuran tersebut. Suatu reaksi pembakaran



maka menurut hukum Gay-Lussac dua bagian volume CO dibakar dengan satu bagian O<sub>2</sub> menghasilkan dua bagian CO<sub>2</sub>. Pembakaran ini disertai kontraksi (penurunan) setengah volume karbon monoksida yang ada dan menghasilkan sejumlah karbon dioksida sebanyak jumlah volume karbon monoksida awal. Tabel 6.3 berikut merangkum sejumlah reaksi pembakaran yang biasa dijumpai pada analisis gas. Bagian kanan tabel menunjukkan hubungan volumenya. Apabila gas pembakar yang digunakan adalah udara, maka diasumsikan jumlah O<sub>2</sub> yang bereaksi adalah 20,9 % dari volume udara.

Tabel 6.3 Reaksi-reaksi pembakaran dan kontraksi volume gas-gas

Reaksi pembakaran	Vol. gas	O <sub>2</sub> yang diperlukan	Kontraksi	CO <sub>2</sub> yang dihasilkan
$2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	1	0,5	1,5	0
$2 \text{ CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2$	1	0,5	0,5	1
$\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1	2,0	2,0	1
$2 \text{ C}_2\text{H}_2 + 5 \text{ O}_2 \longrightarrow 4 \text{ CO}_2 + \text{H}_2$	1	2,5	1,5	2
$\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	1	3,0	2,0	2
$2 \text{ C}_2\text{H}_6 + 7 \text{ O}_2 \longrightarrow 4 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$	1	3,5	2,5	2
$3 \text{ C}_2\text{H}_6 + 9 \text{ O}_2 \longrightarrow 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$	1	4,5	2,5	3
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{ O}_2 \longrightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$	1	5,0	3,0	3
$2 \text{ C}_4\text{H}_{10} + 13 \text{ O}_2 \longrightarrow 8 \text{ CO}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$	1	6,5	3,5	4

**Contoh soal:**

Suatu campuran gas sebanyak 20 mL terdiri dari CO, CH<sub>4</sub> dan N<sub>2</sub>. Delapan puluh mililiter O<sub>2</sub> ditambahkan ke dalam sistem untuk membakar gas-gas tersebut. Setelah pendinginan volume gas tercatat 79 mL. Setelah gas ini dilewatkan larutan KOH volume residu tercatat 61 mL. Tentukan komposisi campuran gas tersebut !

**Jawaban:**

Apabila dimisalkan  $x = \text{volume CO}$ ,  $y = \text{volume CH}_4$ , dan  $z = \text{volume N}_2$ , maka

$$x + y + z = 20 \text{ mL} \dots \dots \dots (1)$$

Perubahan (kontraksi) volume karena pembakaran Tabel 6.3 adalah

$$\frac{1}{2}x + 2y = 100 - 79 = 21 \dots \dots \dots (2)$$

Karbon dioksida yang dihasilkan (tabel 6.3):

$$x + y = 79 - 61 = 18 \dots \dots \dots (3)$$

Penyelesaian dari tiga persamaan ini adalah

$$x = 10,0 \text{ mL CO}$$

$$y = 8,0 \text{ mL CH}_4$$

$$z = 2,0 \text{ mL N}_2$$

**6.3 Latihan, Soal dan Tugas****Latihan:**

1. a. Lima ratus mililiter gas H<sub>2</sub> didinginkan, pada tekanan, tetap dari 26 °C menjadi -10 °C. Tentukan volume gas H<sub>2</sub> pada kondisi tersebut.  
b. Hitunglah volume gas bila tekanannya dinaikkan dari 758 mmHg menjadi 774 mmHg.
2. Hitunglah jumlah KClO<sub>3</sub> yang harus dibakar untuk menghasilkan 290 mL O<sub>2</sub> yang diukur pada 17 °C dan tekanan 777 mmHg di atas uap air.
3. Hitunglah jumlah air yang dihasilkan dari 8 gram H<sub>4</sub>Ca<sub>12</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>43</sub> (BM = 1616) yang diukur pada

- a.  $20^{\circ}\text{C}$  dan tekanan 750 mmHg,
  - b. 750 mmHg dan suhu  $900^{\circ}\text{C}$ .
4. Campuran gas mengandung  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  dan asetilen. Ke dalam 50 mL sampel ditambahkan 140 mL  $\text{O}_2$  dan campuran dibakar. Setelah pendinginan diperoleh volume 116 mL, dan setelah dilewatkan larutan  $\text{KOH}$  disisakan volume 54 mL. Tentukan persentase campuran gas.
5. Dari data berikut hitunglah komposisi (%) sampel gas penerang. Jumlah sampel 100,6 mL. Volume setelah perlakuan:  
 $\text{KOH} = 98,4$  mL;  $\text{Br}_2 = 94,2$  mL; pirogalol = 93,7 mL;  $\text{CuCl} = 85,2$  mL. Gas residu untuk dibakar sejumlah 10,3 mL; volume udara yang ditambahkan = 87,3 mL; volume setelah pembakaran dan pendinginan = 80,1 mL;  $\text{CO}_2$  yang dihasilkan = 5,2 mL.

(Jawaban latihan 6.3 lihat lampiran 6)

**Soal-soal:**

1. Hitunglah jumlah  $\text{O}_2$  ( mol dan gram) sebanyak 8 L yang diukur di atas uap air pada  $40^{\circ}\text{C}$  dan tekanan barometrik 750 mmHg.
  - a. Bila sejumlah  $\text{O}_2$  di atas memiliki volume 7 L diukur pada suhu  $14^{\circ}\text{C}$  di atas uap air, tentukan tekanan yang ditimbulkan gas  $\text{O}_2$  sendirian.
  - b. Hitunglah suhu gas  $\text{O}_2$  kering dengan jumlah yang sama menempati volume 9 L pada tekanan 720 mmHg.
  
2. Suatu gas cerobong asap mengandung 3,8 %  $\text{O}_2$ , 15 %  $\text{CO}_2$  dan  $\text{N}_2$ . 95 mL sampel diambil dari lokasi dengan mengalirkannya ke dalam perlengkapan absorpsi. Hitunglah volume yang terbaca setelah absorpsi pada sederet absorben berikut;  $\text{KOH}$ , pirogalol dan  $\text{CuCl}$  amoniakal.

3. Campuran  $C_2H_6$ ,  $H_2$ ,  $CO$  dan  $N_2$  memiliki volume 28 mL . Campuran ini dibakar dengan 72 mL  $O_2$ . Setelah pendinginan diperoleh residu 60 mL. Perlakuan dengan  $KOH$  mencatat residu kedua 34 mL dan pada pengaliran melewati fosfor kuning menyisakan 4 mL gas. Tentukan komposisi campuran gas (%).

**Tugas:**

Sampel gas dari tungku kokas mengandung hidrogen, metana, etana, hidrokarbon tak jenuh (iluminan) karbon monoksida, karbon dioksida, nitrogen dan oksigen. Analisis 100 mL melalui pengaliran berseri pada  $KOH$ , asam sulfat berasap dan pirogalol alkalin menunjukkan volume terbaca 96,7; 95,2 dan 95 mL. Residu dialirkan pada  $CuO$  (dengan pemanasan). Setelah dingin (temperatur ruang) diperoleh volume 35,5 mL dan 5,5 mL darinya diabsorpsi larutan  $KOH$ . 10 mL gas residu dibakar dengan 90 mL  $O_2$  dan penyusutan volume menjadi 83,5 mL. Larutan  $KOH$  kembali dapat menyerap 9 mL residu ini. Hitunglah persentase setiap komponen campuran gas tersebut.



## BAB VII

### ELEKTROGRAVIMETRI

#### TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM

Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri, menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis

#### TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS

1. ~~Mahasiswa memahami dasar-dasar metode elektrogravimetri dengan~~ mampu menjelaskan kembali Hukum Ohm dan kedudukannya dalam analisis
2. Mahasiswa memahami pengaruh arus pada potensial sel elektrogravimetri, dan mampu menjelaskan kembali reaksi yang terjadi pada elektroda
3. Mampu melakukan pemisahan logam-logam secara elektrogravimetri dengan potensial terkontrol dan arus terkontrol

**BAB  
VII**

**ELEKTROGRAVIMETRI**

**7.1 Teori Analisis Elektrogravimetri**

Analisis unsur-unsur secara elektrogravimetrik didasarkan pada proses elektrolisis yang dilakukan selama waktu tertentu hingga reduksi atau oksidasi berlangsung sempurna. Proses ini menghasilkan suatu produk tunggal dengan komposisi tertentu. Produk yang diendapkan pada suatu elektroda ditimbang sebagai deposit. Metode elektrogravimetri merupakan metode yang cukup sensitif dan akurat, yang tak memerlukan perlakuan awal terhadap suatu standar karena hubungan fungsional di antara besaran-besaran diukur dan konsentrasi analit ditentukan dari data-data teori dan massa atom. Dengan cara demikian tidak lagi diperlukan penyaringan dan tak terjadi kodeposisi. Cara pengendapan di atas (elektrodaposisi) mengikuti hukum Ohm dan hukum Faraday. Berikut disajikan hal-hal yang terkait dengan analisis elektrogravimetri.

**Hukum Faraday** menyatakan:

1. Jumlah zat yang dihasilkan pada suatu elektroda proporsional dengan kuantitas kelistrikan yang melewati larutan.
2. Jumlah zat yang berbeda yang terendapkan atau terbentuk oleh jumlah listrik yang sama proporsional dengan ekuivalensi zat tersebut.

Dari pernyataan kedua di atas bila ke dalam larutan yang mengandung kupri sulfat dan perak nitrat dialiri arus tertentu maka berat Cu dan Ag yang terdeposisi pada elektroda akan memiliki rasio (berdasarkan ekuivalensinya) sebesar  $63,54/2 : 107,686$ .

**Hukum Ohm.** Hukum Ohm menyatakan hubungan antara tiga besaran arus, daya dorong listrik dan tahanan, bahwa arus  $I$  yang mengalir berbanding lurus dengan daya dorong listrik  $E$  dan berbanding terbalik dengan tahanan  $R$ , atau

$$I = \frac{E}{R} \quad (7.1)$$

**Satuan Kelistrikan.** Satuan arus listrik secara internasional adalah ampere, yang didefinisikan sebagai arus yang akan menghasilkan daya sebesar  $2 \cdot 10^{-7}$  newton per meter. Satuan potensial listrik adalah volt, yang didefinisikan sebagai beda potensial antar dua titik pada suatu kawat penghantar yang membawa arus konstan sebesar satu ampere, bila daya yang terdissipasi di antara dua titik tersebut adalah satu watt atau satu joule per detik. Satuan tahanan (resisten) adalah ohm, yang didefinisikan sebagai resistensi di antara dua titik suatu penghantar bila diaplikasikan beda potensial tetap sebesar satu volt untuk menghasilkkan arus sebesar satu ampere.

Besaran listrik satuan adalah coulomb dan didefinisikan sebagai besaran kelistrikan yang mengalir satu ampere per detik. Satu coulomb listrik akan mampu mengendapkan Ag sebanyak 1,118 miligram. Jumlah (berat) unsur yang dihasilkan dengan pengaliran satu coulomb kelistrikan disebut ekivalen elektrokimia unsur tersebut. Ekivalen Ag adalah 107,868, maka  $107,868/0,00118 = 96\,483$  coulomb diperlukan untuk mnghasilkan 1 ekivalen Ag. Jumlah listrik 96 483 coulomb dikenal dengan konstanta Faraday F; yang terkait dengan satu mol elektron.

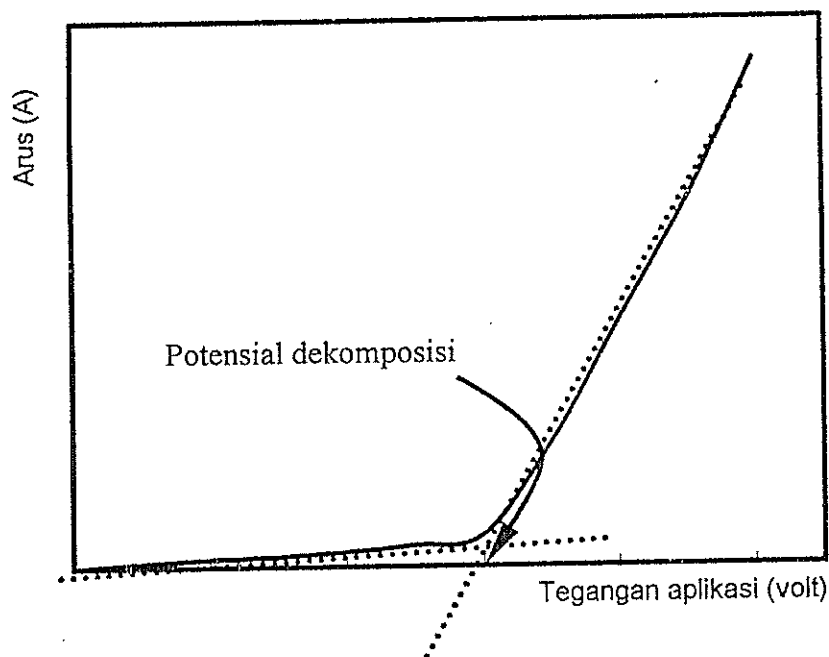
**Sel Volta (Galvani) dan Sel Elektrolisis.** Suatu sel tersusun dari dua elektroda dan satu atau lebih larutan dalam suatu wadah. Apabila suatu sel menghasilkan energi listrik disebut sel Volta (Galvani). Sebaliknya apabila energi listrik diaplikasikan dari sumber eksternal ke dalam sel terbentuk suatu sel elektrolisis dan perubahan material pada elektrodanya mengikuti hukum Faraday. Elektroda tempat terjadinya reaksi reduksi disebut katoda. Katoda suatu sel elektrolisis tersambung dengan kutub negatif sumber eksternal. Pada sel galvani katoda merupakan kutub positif. Elektroda tempat terjadinya reaksi oksidasi adalah anoda. Anoda merupakan terminal positif pada sel elektrolisis dan negatif pada sel galvani. Elektroda-elektroda dapat mengalami deviasi potensial dari potensial kesetimbangannya. Keadaan demikian disebut bahwa elektroda mengalami polarisasi

(*polarised electrode*). Elektroda yang terpolarisasi oleh zat bila zat tersebut menurunkan tingkat polarisasi. Selanjutnya akan dibicarakan lebih rinci pada subbab lain dari bahasan ini.

**Densitas arus.** Densitas arus didefinisikan sebagai arus tiap satuan luas permukaan elektroda. Densitas arus biasa diekspresikan dalam ampere per  $\text{cm}^2$  permukaan elektroda.

**Efisiensi arus.** Efisiensi arus diukur dengan membandingkan jumlah zat tertentu yang terdeposisi pada elektroda dengan jumlah teoritis yang seharusnya terdeposisi. Biasanya deposisi memiliki efisiensi arus yang rendah disebabkan oleh reaksi samping selama elektrolisis; seperti pembentukan hidrogen pada saat deposisi logam pada katoda.

**Potensial Dekomposisi.** Apabila kepada sel yang tersusun atas dua elektroda Pt di dalam larutan asam diaplikasikan tegangan kecil maka ammeter pada sirkuit akan menunjukkan adanya aliran arus listrik. Arus ini kemudian mengecil hingga mencapai nol. Bila tegangan aplikasi dinaikkan arus akan bertambah hingga mencapai suatu harga. Aplikasi tegangan yang lebih besar pada saat kondisi tersebut tercapai akan menaikkan arus secara cepat seiring kenaikan daya dorong listrik yang diberikan. Secara umum pada saat arus listrik naik secara tajam akan teramati adanya gelembung gas yang keluar dari elektroda. Apabila arus yang mengalir dialurkan terhadap tegangan aplikasi akan diperoleh kurva dengan pola seperti pada gambar 7.1. Pada kurva tersebut teramati adanya titik belok yang mengindikasikan letak potensial dekomposisi sistem.



Gambar 7.1 Hubungan arus terhadap tegangan aplikasi dalam penentuan potensial dekomposisi analit

Potensial ini merupakan potensial minimum yang harus diberikan ke dalam sel untuk menjamin berlangsungnya elektrolisis.

### 7.2 Pengaruh Arus pada Potensial Sel

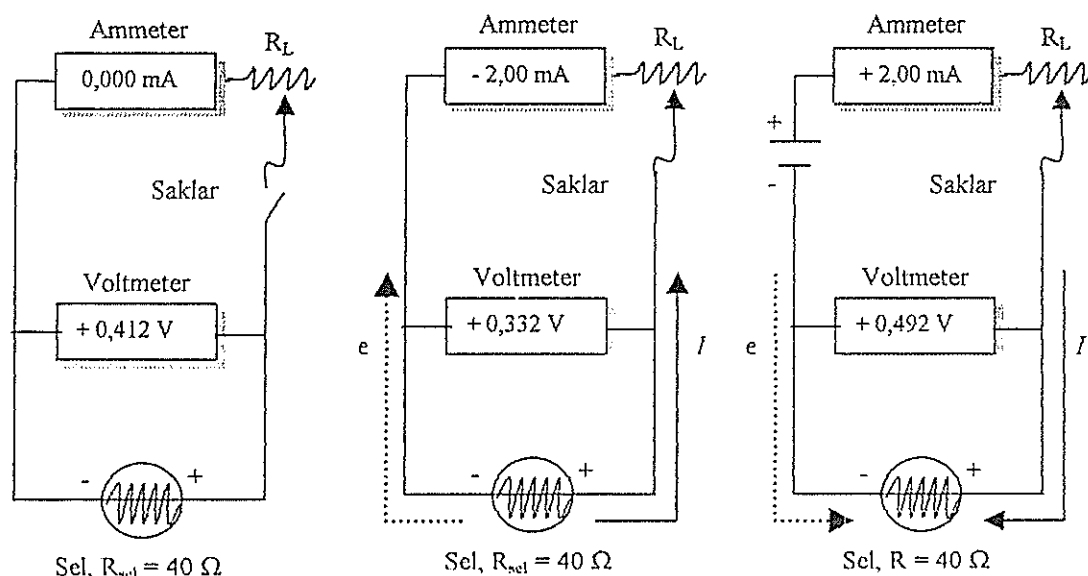
Apabila pada suatu sel elektrokimia arus listrik mengalir, potensial sel tidak lagi merupakan selisih potensial elektroda-elektrodanya. Dua fenomena kelistrikan lagi, *Ohmic drop (IR drop)* dan polarisasi, harus diperhatikan dalam konteks sel. Fenomena ini menyebabkan harga potensial aplikasi lebih tinggi dari pada potensial termodinamik untuk berlangsungnya elektrolisis.

**Ohmic Potential, IR Drop.** Sel elektrokimia memiliki karakter menahan arus yang melewatinya, seperti halnya suatu penghantar logam. Gambaran dari resistensi ini diekspresikan dalam hukum Ohm, sebagaimana dibicarakan di atas. *IR* pada persamaan hukum Ohm tersebut merupakan *Ohmic Potential (IR drop)* suatu sel.

Untuk membangkitkan arus sebesar  $I$  amper dalam sel elektrolisis diperlukan suatu potensial eksternal sebesar  $IR$  volt lebih tinggi dari pada potensial termodinamik  $E_{sel}$ . Sehingga

$$E_{eksternal} = E_{eks.} = E_{sel} + IR \quad (7.2)$$

Dengan  $E_{eks.}$  merupakan tegangan aplikasi yang harus diberikan dari luar (eksternal),  $E_{sel}$  adalah potensial termodinamik sel (selisih potensial elektroda-elektrodanya).  $E_{eks.}$  dan  $I$  berharga positif untuk proses elektrolisis.



**Gambar 7.2** Pengaruh IR drop pada potensial sel: a) arus dan IR nol  
b) sel galvanik dengan  $R_{sel} = 40 \Omega$  dan c) sel elektrolisis dengan  $R_{sel} = 40 \Omega$

Gambar 7.2 di atas memberikan ilustrasi pada pengaruh arus terhadap potensial sel terukur dari suatu sel elektrokimia. Sel tersusun atas sistem elektroda  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  dan  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  yang dihubungkan dengan suatu jembatan garam. Pada gambar 7.2.a tak ada arus yang terdeteksi pada ammeter, karena sirkuit dalam keadaan

terbuka. Pada voltmeter terukur resistensi sel yang tinggi karena tak ada arus dari sel. Pada kondisi ini potensial terukur merupakan potensial termodinamik, sebesar 0,412 V.

Gambar 7.2.b pada saat sirkuit ditutup arus mengalir pada tahanan variabel  $R_L$  dan ammeter. Besarnya arus akan berubah dengan posisi kontak pada  $R_L$ . Bila posisi kontak adalah sedemikian hingga arus terukur di ammeter sebesar 2,00 mA, maka IR drop pada sel adalah  $2,00 \text{ mA} \times 40 \Omega = 0,08 \text{ V}$ . Sehingga potensial yang melewati sel sebesar  $0,412 \text{ V} - 0,08 \text{ V} = 0,332 \text{ V}$ .

Pada gambar 7.2.c suatu sumber eksternal diaplikasikan ke dalam sel dalam arah berlawanan dengan  $E_{sel}$ . Dengan mengatur  $R_L$  (*load resistor*) arus dapat dibalik sehingga proses galvanik akan terbalik membentuk sistem elektrolisis. Bila  $R_L$  diatur hingga arus terbaca 2,00 mA maka tegangan aplikasi eksternal  $E_{eks.}$  lebih besar dari pada  $E_{sel}$ , 0,08 V atau

$$E_{eks.} = E_{sel} + IR = 0,412 \text{ V} + 0,08 \text{ V} = 0,492 \text{ V}$$

**Pengaruh Polarisation.** Di depan telah dikenalkan bahwa

$$E_{eksternal} = E_{eks.} = E_{sel} + IR$$

atau

$$I = \frac{1}{R} E_{eks.} - \frac{1}{R} E_{sel} \quad (7.3)$$

Pada kondisi arus yang sangat kecil dan periode yang singkat  $E_{sel}$  relatif konstan selama elektrolisis. Berdasarkan persamaan 9.3 apabila arus dialurkan sebagai fungsi potensial eksternal akan diperoleh suatu garis lurus dengan kemiringan adalah kebalikan resistensi sel dan intersep  $-E_{sel}/R$ . Bila tegangan aplikasi dinaikkan elektrolisis akan berlangsung dan arus akan mengalami deviasi yang signifikan dari garis linear. Bila  $E_{eks.}$  diturunkan hingga seharga dengan  $E_{sel}$  maka  $I = 0$ . Bila

tegangan ini diturunkan terus ke harga negatif, proses yang terjadi adalah sel galvanik. Ketika  $E_{eks}$  cukup negatif, kurva juga akan mengalami deviasi dari linearitas. Kondisi pada saat sel menunjukkan perilaku hubungan arus-tegangan nonlinear dikatakan bahwa sel mengalami polarisasi. Tingkat polarisasi sel digambarkan pada istilah *overvoltage* atau *overpotential*, yang disimbolkan sebagai  $\Pi$ . Dengan melibatkan  $\Pi$  persamaan 7.2 menjadi

$$E_{eksternal} = E_{eks} = E_{sel} + IR + \Pi \quad (7.4)$$

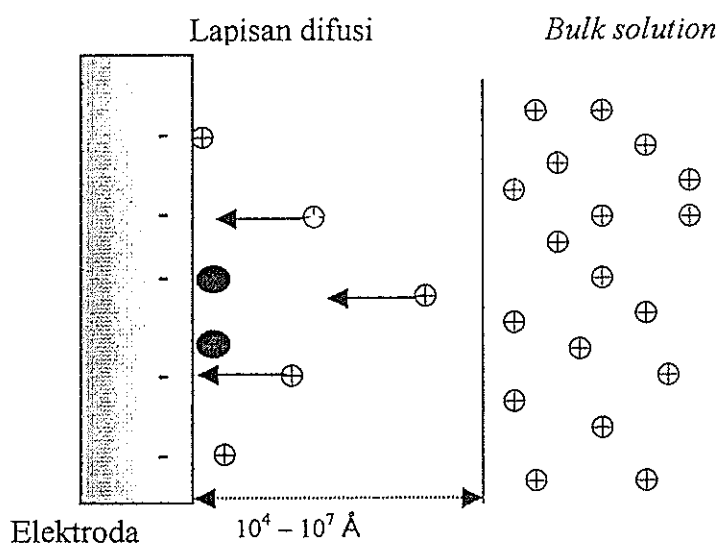
Polarisasi merupakan fenomena elektroda yang bisa mempengaruhi elektroda dalam sel. Tingkat polarisasi suatu elektroda bervariasi dari nol hingga suatu harga yang menyebabkan arus dalam sel tidak lagi bergantung pada potensial. Fenomena polarisasi dikategorikan dalam dua kelompok; **polarisasi konsentrasi** dan **polarisasi kinetik**.

**Polarisasi Konsentrasi.** Transfer elektron antara spesies-spesies reaktif di dalam larutan dan elektroda dapat berlangsung hanya dari lapis tipis larutan di sekitar elektroda ke permukaan elektroda. Lapisan ini memiliki ketebalan pada tingkat nanometer dan mengandung sejumlah tertentu ion atau molekul reaktif. Agar sel menunjukkan arus yang tetap dan stabil lapis tipis ini harus selalu terbaharui setiap saat dengan reaktan dari tubuh larutan. Dengan kata lain, bahwa saat reaktan dikonsumsi dalam reaksi elektrokimia maka reaktan-eaktan harus ditransportasikan ke permukaan lapis tipis tersebut dengan laju yang memadai untuk menjaga agar arus tetap stabil, konstan. Kondisi terpolarisasi akan terjadi bila reaktan tidak mampu sampai dipermukaan elektroda dan spesies produk tidak meninggalkan elektroda dengan laju yang memadai untuk menjaga kekonstanan arus. Apabila polarisasi ini terjadi maka arus tidak akan mencapai harga sebagaimana diilustrasikan dengan persamaan 7.3.

Reaktan ditransportasikan ke permukaan elektroda melalui tiga macam mekanisme; (i) difusi, (ii) migrasi dan (iii) konveksi. Produk reaksi meninggalkan elektroda juga melalui mekanisme yang sama. Untuk menggambarkan transport

massa berikut akan ditinjau proses tersebut pada katoda (proses serupa juga terjadi pada anoda).

**Difusi.** Bila di dalam larutan terjadi beda konsentrasi pada suatu daerah tertentu terhadap daerah lain, ion atau molekul akan bergerak dari daerah dengan konsentrasi pekat ke konsentrasi yang lebih encer. Laju difusi ini proporsional terhadap beda konsentrasi.



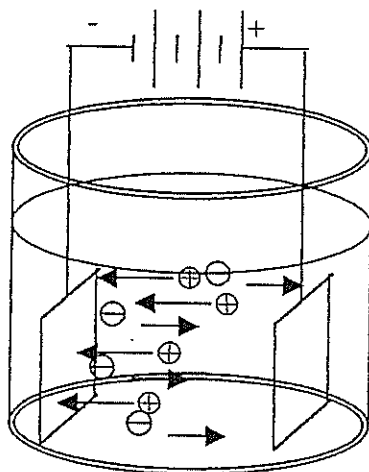
**Gambar 7.3** Perubahan konsentrasi pada permukaan elektroda  
 $\oplus$  : Ion  $\text{Cu}^{2+}$      $\bullet$  : Cu yang terdeposisi

Gambar 7.3 mengilustrasikan ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang terdeposisi pada permukaan katoda. Konsentrasi ion  $\text{Cu}^{2+}$  pada permukaan elektroda  $[\text{Cu}^{2+}]_0$  sangat kecil. Beda antara konsentrasi tersebut dengan konsentrasi pada tubuh larutan menciptakan gradien konsentrasi sehingga ion  $\text{Cu}^{2+}$  berdifusi dari tubuh larutan ke permukaan lapisan tipis. Harga  $[\text{Cu}^{2+}]$  pada setiap saat ditentukan oleh potensial elektroda sebagaimana dituangkan dalam persamaan Nernst.

$$E_{\text{katode}} = E_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_0} \quad (7.5)$$

dengan  $E_{katoda}$  merupakan potensial aplikasi pada katoda. Ketika potensial aplikasi menjadi dan semakin negatif, maka  $\{Cu^{2+}\}_0$  akan semakin kecil sehingga laju difusi dan arus menjadi semakin besar.

**Migrasi.** Proses perpindahan ion-ion atau molekul karena pengaruh medan listrik disebut migrasi. Migrasi terutama disebabkan oleh adanya transfer massa dalam tubuh larutan. Laju migrasi ion menuju atau menjauhi permukaan elektroda semakin besar seiring semakin bertambahnya potensial elektroda. Perpindahan muatan ini juga menyebabkan adanya arus perpindahan yang semakin besar terhadap potensial.



**Gambar 7.4** Ilustrasi perpindahan ion di dalam larutan sebagai akibat gaya tarik elektrostatis antara ion-ion dan elektroda

**Konveksi.** Reaktan juga dapat ditransfer menuju atau dari elektroda dengan bantuan mekanik. Konveksi buatan cenderung menurunkan ketebalan lapis tipis difusi sehingga menurunkan polarisasi konsentrasi. Konveksi serupa juga mungkin terjadi karena faktor alami yaitu berasal dari pengaruh temperatur atau beda densitas larutan.

**Peran Penting Polarisasi Konsentrasi.** Polarisasi konsentrasi diupayakan keberadaannya bila faktor-faktor difusi, migrasi dan konveksi tidak cukup kuat untuk menghantarkan terjadinya transportasi massa menuju atau dari permukaan elektroda dengan laju yang memadai untuk membangkitkan arus tertentu. Polarisasi konsentrasi diperlukan untuk menjaga arus tetap dengan aplikasi potensial yang lebih besar. Pada beberapa metode elektroanalisis, polarisasi konsentrasi ini memegang peran penting. Pada metode tertentu justru harus dihilangkan.

**Polarisasi Kinetika.** Pada polarisasi kinetika, besarnya arus dibatasi oleh laju reaksi elektroda. Untuk mengimbangi polarisasi ini diperlukan potensial yang lebih besar sehingga reaksi paroh pada elektroda tetap berlangsung. Polarisasi kinetika kebanyakan disebabkan oleh proses pembentukan gas-gas dan sering diabaikan pada reaksi-reaksi deposisi. Efek kinetika biasanya menurun dengan naiknya temperatur dan menurunnya densitas arus. Efek ini bergantung pula pada komposisi elektroda dan pada elektroda-elektroda logam yang lebih lunak; Pb, Zn dan Hg. Efek tegangan lebih ini menyebabkan potensial sel galvanis lebih rendah dari pada perkiraan teoritis dan memerlukan potensial yang lebih besar untuk menghantarkan sel elektrolisis bekerja pada arus tertentu.

Potensial lebih terkait dengan pembentukan hidrogen dan oksigen berada pada kisaran 1 V atau lebih dan menjadi suatu tinjauan pertimbangan penting dalam proses elektrolisis. Logam-logam seperti Cu, Pb, Zn dan Hg dan beberapa logam lain dapat dideposisi tanpa tertinterferensi pembentukan hidrogen. Secara teoritis, tidak mungkin mendeposisi Zn dari larutan netral karena pembentukan hidrogen pada potensial dibawah potensial deposisi Zn. Fakta, Zn dapat dideposisi pada permukaan Cu tanpa adanya pembentukan hidrogen yang signifikan, karena laju hidrogen terbentuk pada Zn dan Cu dapat diabaikan.

### 7.3 Reaksi-reaksi Elektroda

Di dalam analisis elektrogravimetri, paling sering berhubungan dengan elektrolisis larutan-larutan garam. Untuk menggambarkan reaksi yang terjadi pada

elektroda, akan dibahas suatu contoh elektrolisis larutan seng klorida dengan elektroda pt. Pemberian tegangan ke dalam sel akan menyebabkan terjadinya deposisi Zn pada katoda dan bromin pada anoda. Reaksi tersebut adalah



yang merupakan reaksi reduksi, dan reaksi di anoda



yang merupakan reaksi oksidasi. Jadi reaksi reduksi berlangsung di katoda dan oksidasi di anoda.

Pada subbab terdahulu telah dibicarakan adanya potensial lebih. Secara eksperimental, terbukti potensial dekomposisi suatu elektrolit bervariasi terhadap variasi sifat elektroda yang digunakan dan selalu lebih besar dari pada potensial yang dihitung dari selisih potensial-potensial elektrodanya. Sehingga potensial dekomposisi

$$E_D = E_{\text{katoda}} + E_{\text{potensial lebih katoda}} - (E_{\text{anoda}} + E_{\text{potensial lebih anoda}}) \quad (7.8)$$

Sebagai resume berikut disarikan bahwa potensial lebih merupakan fungsi dari variabel-variabel:

1. Sifat dan keadaan fisik elektroda. Reaksi-reaksi yang melibatkan pembentukan gas biasanya memerlukan potensial lebih yang lebih kecil bila dilakukan pada elektroda yang dilapis Pt dari pada Pt yang kilap. Hal ini karena luasan permukaan elektroda menjadi lebih besar dan pada arus tertentu memiliki densitas arus yang lebih kecil.
2. Keadaan fisik deposit. Adanya gas yang terbentuk menyumbangkan harga potensial lebih yang lebih tinggi.
3. Densitas arus. Pada harga densitas arus yang kurang dari  $0,01 \text{ cm}^{-2}$ , Potensial lebih naik secara tajam dan di atas harga itu kenaikan kurang tajam.

4. Perubahan konsentrasi, gradien konsentrasi. Perubahan harga ini semakin besar, potensial lebih juga semakin tinggi. Gradien konsentrasi bergantung pada densitas arus, temperatur dan laju pengadukan.
5. Temperatur yang semakin besar, potensial lebih semakin turun.

Potensial lebih karena pembentukan hidrogen merupakan fenomena penting dalam penentuan elektrolitik dan pemisahan-pemisahan. Potensial lebih hidrogen eramati sangat tinggi pada elektroda logam-logam lunak (seperti Bi, Cd, Sn, Pb, Zn dan Hg. Adanya potensial lebih hidrogen ini memungkinkan dilakukannya penentuan elektrogravimetrik logam-logam Cd dan Zn yang tak bisa diendapkan sebelum terbentuknya hidrogen.

**Kesempurnaan deposisi.** Untuk terjadinya elektrolisis tegangan aplikasi harus bisa mengatasi potensial dekomposisi dan *ohmic drop*,  $IR$  yaitu sama atau lebih besar dari  $E_D + IR$ . Potensial lebih pada katoda menjadikan potensial katoda efektif lebih negatif dari harga kesetimbangan dan pada anoda lebih positif. Variasi gaya gerak listrik pada katoda selama deposisi suatu logam pada proses elektrolisis digambarkan pada persamaan berikut. Bila konsentrasi ion pada awal proses adalah  $c_1$ , maka untuk logam bivalen potensial katoda pada  $25^\circ\text{C}$  adalah

$$E_{M^{2+}}^0 + \frac{0,0591}{2} \log c_1 = E_{M^{2+}}^0 + 0,0296 \log c_1 \text{ volt} \quad (798)$$

~~Bila konsentrasi ion diturunkan, dengan adanya pengendapan, menjadi 1/1000 kalinya maka potensial katoda menjadi~~

$$\begin{aligned} E_{M^{2+}}^0 + 0,0296 \log (c_1 \times 10^{-4}) \\ = E_{M^{2+}}^0 + 0,0296 \log c_1 - 4 \times 0,0296 \\ = \text{Potensial awal deposisi} - 0,118 \text{ volt} \end{aligned} \quad (7.10)$$

Penurunan potensial ini tak bergantung pada konsentrasi awal  $c_1$ , dan pada saat konsentrasi ion-ion diturunkan menjadi 1/1000 kali konsentrasi awal, potensial

ersebut bervariasi sebesar faktor  $4 \times 0,0591/2 = 0,118$  volt (untuk ion bivalen). Untuk ion univalen:  $4 \times 0,0591/1 = 0,236$  volt dan trivalen:  $4 \times 0,0591/3 = 0,079$  volt. Satu hal penting adalah kondisi deposisi logam, bahwa beda potensial antara elektrolit dan katoda,  $E_{\text{larutan, logam}}$  harus lebih kecil dari potensial deposisi hidrogen ditambah potensial lebih hidrogen, secara singkat

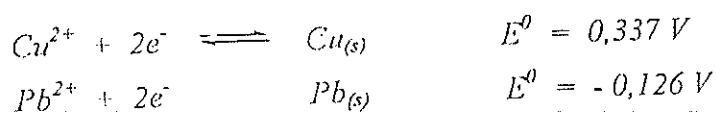
$$\begin{aligned} E_{\text{larutan, logam}} &< (E_{H^+} + o_{H_2}), \\ &< (1 - E_{H_2, H^+} + o_{H_2}), \\ &< (0,0591 \text{ pH} + o_{H_2}) \text{ (pada } 25^\circ \text{C)} \end{aligned}$$

#### 7.4 Selektivitas Metode Elektrogravimetri (elektrolitik)

Secara prinsip, metode ini memberikan prosedur analisis yang selektif bagi pemisahan dan apenentuan sejumlah ion. Fisibilitas dan kondisi teoritis apakah suatu prosedur memberikan hasil seperti yang diinginkan dapat dikaji dari data potensial elektroda standar spesies yang dianalisis (analit). Perhitungan-perhitungan yang dilakukan memberikan analisis apakah dengan metode ini penentuan suatu ion tidak menginterferensi ion lain atau sebaliknya.

Secara jelas akan diambil suatu contoh analisis campuran  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ . Satu pertanyaan; apakah pemisahan kuantitatif terhadap sampel ini dapat dikerjakan dengan metode elektrodaposisi (elektrolitik). Diasumsikan bahwa larutan awal berkonsentrasi  $0,1 \text{ M}$  tiap-tiap ion dan pemisahan kuantitatif dipersyaratkan bila didalam larutan hanya tersisa 1 bagian tiap 10 000:

*Dari tabel potensial standar (Tabel 7.1) diketahui bahwa potensial reduksi ion-ion tersebut adalah*



Dari harga  $E^0 \text{Cu}^{2+}$  akan terdeposisi terlebih dulu dari pada  $\text{Pb}^{2+}$ . Akan dihitung potensial katoda yang diperlukan untuk menurunkan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  menjadi  $10^{-4}$  kali konsentrasi sebelum awal (menjadi  $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ). Apabila harga ini dimasukkan ke dalam persamaan Nernst diperoleh:

$$E = 0,337 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 0,189 \text{ V}$$

Dengan demikian dapat dihitung potensial elektroda pada saat Pb mulai diendapkan;

$$E = -0,126 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,156 \text{ V}$$

Sehingga bila potensial katoda dijaga pada rentang  $0,189 \text{ V}$  hingga  $-0,156 \text{ V}$  (vs. SHE) akan terjadi pemisahan kuantitatif kedua ion. Konversi ke potensial relatif terhadap kalomel jenuh adalah

$$E_{sel} = E_{katoda} - E_{SCE}$$

$$E_{sel} = 0,189 \text{ V} - 0,244 = -0,052 \text{ V}$$

dan

$$E_{sel} = -0,156 - 0,244 = -0,400 \text{ V}$$

Sehingga potensial katoda harus dijaga konstan antara  $-0,052$  hingga  $-0,4 \text{ V}$  (vs. SCE).

Potensial tersebut dapat dicapai dengan mengontrol potensial elektroda kerja (biasanya katoda, tempat logam dideposisi). Pengontrolan potensial elektroda kerja ini dilakukan dengan melakukan variasi potensial aplikasi. Dari persamaan 7.4, variasi potensial aplikasi ( $E_{sel}$ ) mempengaruhi potensial katoda dan anoda, IR drop

dan potensial lebih. Dengan demikian sisi praktis dalam pemisahan spesies yang memiliki perbedaan potensial yang sangat kecil (satu per sekian volt) adalah mengukur potensial katoda secara kontinyu (terhadap potensial referensi), dan potensial aplikasi kemudian dapat diatur untuk menjaga kekonstanan potensial katoda sampai harga yang diinginkan. Pendekatan seperti ini dikenal dengan elektrolisis potensial (katoda) terkontrol (yang akan dibahas pada subbab lain).

**Tabel 7.1** Potensial elektroda standar beberapa sistem

Reaksi paroh	$E^{\circ}, V$
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+ 0,799
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al_{(s)}$	- 1,662
$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ba_{(s)}$	- 2,906
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	- 0,403
$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	- 2,866
$Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2 Cl^{-}$	+ 1,359
$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	- 0,744
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+ 0,337
$Cu^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}$	+ 0,153
$2 H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,000
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	- 0,126
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	- 0,250
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	- 0,763

## 7.5 Metode Analisis Elektrogravimetri

### 7.5.1 Pemisahan Logam-logam secara Elektrolisis

Bila suatu arus tetap dialirkan pada suatu sel elektrolisis yang mengandung dua atau lebih elektrolit maka pada sel akan berlangsung proses elektrolisis. Elektrolit

diikuti oleh spesies dengan potensial standar yang kurang positif, dan seterusnya. Jadi, sebagai contoh, apabila ke dalam larutan yang mengandung  $\text{Cu}^{2+}$ , hidrogen dan  $\text{Cd}^{2+}$  maka ion tembaga akan terlebih dulu terdeposisi pada katoda. Ketika tembaga mengendap, potensial akan turun sampai suatu harga yang sama dengan potensial pembentukan gas hidrogen. Potensial katoda akan tetap hingga seluruh hidrogen terbentuk (hingga seluruh air terelektrolisis); dan potensial katoda tidak cukup negatif untuk mengendapkan Cd. Ion-ion logam dengan potensial reduksi positif dapat dipisahkan dari ion logam lain (tanpa kontrol potensial dari sumber luar) yang memiliki potensial reduksi lebih negatif. Secara ringkas, potensial lebih hidrogen pada katoda ditambah potensial reduksi reversibel ion hidrogen harus kurang dari harga negatif potensial reduksi ion-ion logam yang ada di dalam larutan.

Pengendapan (deposisi) elektrolitik di atas telah lama digunakan dalam penentuan logam-logam secara gravimetri. Biasanya logam-logam dideposisi pada elektroda platina (dengan berat telah diketahui) dan kenaikan berat elektroda setelah deposisi ditentukan. Metode serupa juga dikenal dalam deposisi logam sebagai senyawaan tertentu pada anoda; seperti deposisi Pb sebagai  $\text{PbO}_2$  pada anoda Pt dan klorida sebagai perak klorida pada anoda Ag.

Ada dua kategori metode elektrogravimetri; pertama, metode tanpa kontrol potensial elektroda kerja dan potensial aplikasi dijaga tetap pada suatu harga yang lebih kecil atau lebih besar untuk memastikan aliran arus yang memadai untuk elektrolisis. Kedua adalah metode potensial tetap—potensial katoda terkontrol atau potensial anoda terkontrol—yang bergantung pada elektroda kerjanya.

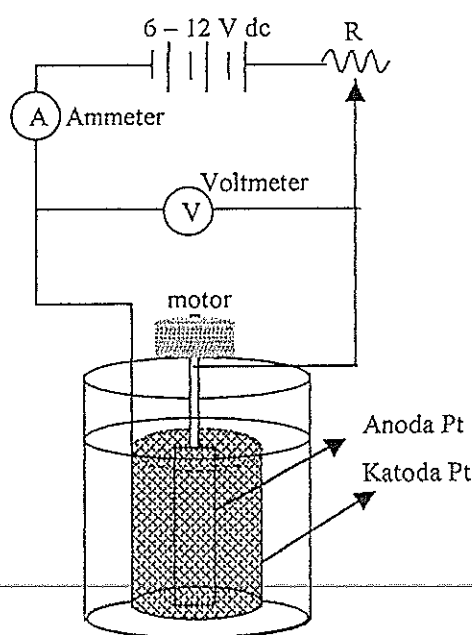
### 7.5.2 Elektrogravimetri tanpa Kontrol Potensial Elektroda Kerja

Metode ini tidak mensyaratkan tingkat komplikasi yang tinggi terhadap penanganan peralatan dan prosedur. Pada metode ini potensial aplikasi dijaga pada harga yang lebih tinggi atau lebih rendah sepanjang elektrolisis.

**Instrumentasi.** Sistem instrumen terdiri dari sel dan sumber arus searah. Pencatu daya arus searah tersusun atas suatu penyearah arus, atau langsung dari baterai. Tegangan aplikasi dikontrol dengan reostat, R. Arus dan tegangan aplikasi

dibaca dari suatu ammeter dan voltmeter. Selama elektrolisis, tegangan aplikasi diatur dengan R untuk menghasilkan arus sebesar beberapa mA. Tegangan dijaga pada kisaran harga tersebut hingga deposisi berlangsung sempurna. Susunan instrumentasi ini disajikan pada gambar 7.5 di bawah.

**Sel Elektrolisis.** Sel untuk pengendapan logam pada suatu elektroda biasanya terdiri dari elektroda kerja; logam Pt berbentuk silinder *gauze* (membentuk sistem seperti ayakan) dengan diameter 2–3 cm dan panjang 6 cm. Anoda didesain sebagai kawat Pt yang berada di dalam lingkaran elektroda kerja yang tersambung dengan sirkuit luar.



**Gambar 7.5** Aparatus elektrogravimetri (elektrodeposisi) logam tanpa kontrol potensial katoda

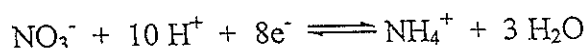
**Sifat Fisik Endapan Elektrolitik.** Endapan logam secara ideal harus bersifat kuat, lunak, padat dan licin (*smooth*) sehingga dapat dicuci, dikeringkan dan ditimbang tanpa mengalami pengurangan atau reaksi dengan atmosfer. Endapan yang baik harus memiliki serbuk halus, kilau metalik. Endapan yang berpori (*spongy*), serbuk atau endapan berlapis akan berkarakter kurang murni dan kurang lunak.

Faktor-faktor yang mempengaruhi karakter endapan meliputi **densitas arus**, **temperatur** dan **keberadaan agen pengompleks**. Biasanya endapan yang baik diperoleh pada densitas arus yang kurang dari  $0,1 \text{ A/m}^2$ . Sedangkan pengaruh temperatur kurang bisa diprediksi dengan baik selain harapan empirik saja. Pengadukan juga akan meningkatkan kualitas endapan. Beberapa logam membentuk lapis tipis yang lebih licin dan lunak bila diendapkan dengan keberadaan pengompleks. Reagensia yang sering ditambahkan adalah sianida dan amonia. Namun, alasan faktor ini kurang bisa dipahami dengan jelas.

**Aplikasi.** Dalam prakteknya, elektrolisis pada potensial sel tetap hanya terbatas untuk pemisahan kation-kation yang mudah tereduksi dari kation lain yang lebih sukar tereduksi dari pada ion hidrogen atau nitrat. Selama elektrolisis berlangsung pada potensial tetap terjadi perubahan arus, IR drop dan potensial katoda. Pada awal proses, pengaturan R akan menghantarkan deposisi kation berlangsung lengkap. Namun, selama itu pula IR drop akan turun secara kontinyu seiring berlangsungnya reaksi. Penurunan ini terjadi karena polarisasi konsentrasi pada katoda, yang membatasi laju pengendapan kation dan arus yang mengalir. Dari persamaan 7.4 diindikasikan bahwa penurunan IR harus diimbangi dengan kenaikan potensial lebih. Penurunan arus dan kenaikan potensial lebih pada suatu harga tertentu akan dikurangi oleh efek reduksi ion hidrogen. Karena larutan mengandung jumlah asam yang berlebih maka arus menjadi tak lagi ditentukan oleh polarisasi konsentrasi dan kodeposisi kation dan gas hidrogen akan berlangsung bersamaan hingga kation yang tersisa dapat terendapkan. Keadaan katoda seperti ini dikatakan elektroda mengalami depolarisasi oleh ion hidrogen.

Kodeposisi hidrogen selama elektrolisis menyebabkan pembentukan endapan nonlunak yang kurang bermanfaat dari sisi analisis. Fenomena ini dapat diatasi dengan penambahan spesies yang dapat tereduksi pada potensial yang kurang negatif dan pada potensial ion hidrogen dan tak mempengaruhi karakter fisik endapan. Spesies ini disebut *depolarizer*. Suatu depolariser merupakan spesies kimia yang mengalami reduksi atau oksidasi lebih mudah dari pada analit dan menstabilkan

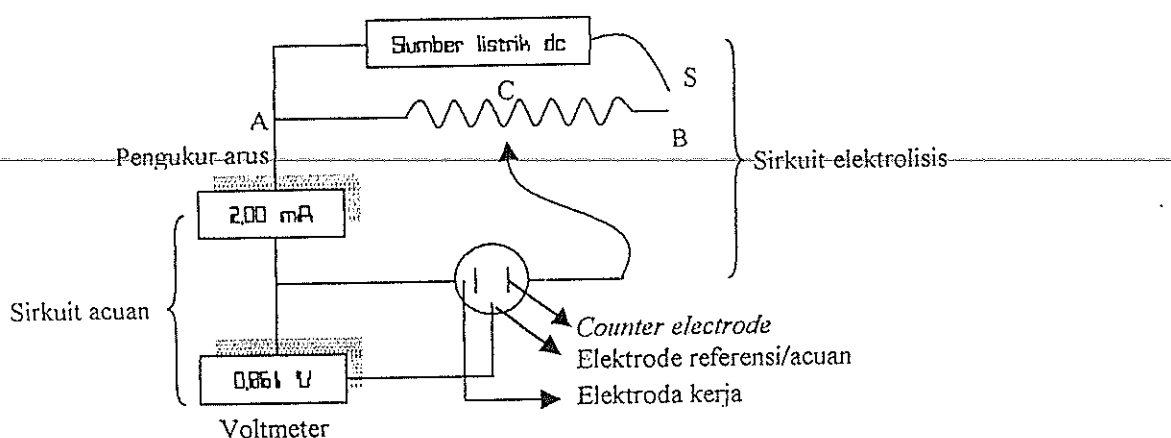
potensial elektroda kerja dengan mekanisme minimalisasi polarisasi konsentrasi. Suatu contoh depolariser adalah ion nitrat yang mengalami reaksi



Satu kelemahan metode ini adalah kurang selektif, tetapi tetap memberikan keuntungan pada beberapa aplikasi penting.

### 7.5.3 Elektrogravimetri pada Potensial Katoda Tetap

**Instrumentasi.** Untuk mendeposisi dan memisahkan spesies-spesies yang memiliki potensial elektroda yang hampir berhimpit diperlukan sistem instrumentasi yang lebih kompleks. Teknik tanpa kontrol potensial, di depan, menyebabkan polarisasi konsentrasi menurunkan potensial elektroda menjadi semakin negatif sehingga dimungkinkan terjadinya kodeposisi spesies lain yang ada sebelum analit terendapkan secara sempurna. Pergeseran ke arah potensial yang terlalu negatif tersebut dapat dihindari dengan menggunakan sistem tiga elektroda.



Gambar 7.6 Sistem peralatan elektrogravimetri (elektrolisis) pada potensial terkontrol

Pada gambar 7.6 di atas disajikan dua buah sirkuit kelistrikan yang saling independen dan disambung dengan elektrode yang sama, elektroda kerja. Sistem elektrolisis pada rangkaian tersebut tersusun atas sumber listrik dc, pembagi potensial ACB yang memungkinkan variasi potensial aplikasi secara kontinyu, *counter electrode*, dan suatu pengukur arus. Sirkuit kontrol tersusun atas elektroda referensi, voltmeter dan elektroda kerja. Sirkuit kontrol memiliki resistensi yang sangat besar sehingga sirkuit elektrolisis memasok seluruh arus yang diperlukan untuk elektrolisis.

Fungsi dari sirkuit kontrol adalah memonitor potensial antara elektroda kerja dan referensi secara kontinyu. Apabila potensial ini mencapai tingkat yang memungkinkan terjadinya kodeposisi spesies nonanalit maka potensial tersebut diturunkan dengan menggeser posisi C ke kiri. Karena potensial elektroda pasangannya (*counter electrode*) adalah tetap selama perubahan tersebut maka potensial katoda menjadi lebih kecil dan mencegah terjadinya kodeposisi.

**Aplikasi.** Metode ini merupakan cara yang efektif untuk penentuan dan pemisahan logam-logam yang memiliki potensial elektrode yang hampir berhimpit. Contoh aplikasi ini adalah analisis campuran logam-logam tembaga, timbal, kadmium, seng dan timah dengan elektrogravimetri menggunakan elektroda Pt. Tiga logam pertama terdeposisi pada kondisi larutan netral yang mengandung tartrat. Timah terkompleks menjadi timah(IV)tartrat dan tak terdeposisi. Tembaga terdeposisi pada potensial  $-0,2$  V (vs SCE), Bi pada  $-0,4$  V (vs SCE) dan Pb pada  $-0,6$  V (vs SCE). Kadmium dan seng terendapkan pada kondisi larutan amonia pada  $-1,2$  dan  $-1,5$  V, sehingga seluruh logam dapat terpisahkan dan ditentukan kandungannya di dalam sampel.

### 7.6 Contoh, Latihan dan Soal

**Contoh:** Tembaga diendapkan dari larutan yang mengandung  $0,1$  M  $\text{CuSO}_4$  dan  $0,1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $E_{\text{aplikasi}}$  awal minimal =  $0,87$  V. Potensial lebih pengendapan logam-logam lunak pada katoda sangat kecil, sedangkan pelepasan oksigen pada anoda Pt memerlukan potensial tambahan  $0,4$  V.

Diinginkan bahwa arus terjaga pada 0,25 A dan resistensi total adalah  $0,2 \Omega$ , IR drop terjadi pada potensial ekstra 0,05 V.

$$E_{\text{aplikasi}} = 0,87 + 0,4 + 0,05 = 1,32 \text{ V}$$

Tentukan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  yang tertinggal dalam larutan saat ion hidrogen mulai terbentuk? (catatan: potensial lebih hidrogen pada deposisi Cu adalah 0,4 V).

**Jawaban:** *Pertama yang harus diingat bahwa seluruh ion  $\text{Cu}^{2+}$  terendapkan sebelum ion hidrogen mulai tereduksi. Sejumlah ion hidrogen juga terbetik pada anoda, sehingga jumlah ion hidrogen total adalah  $0,2 \text{ M} + 0,2 \text{ M} = 0,4 \text{ M}$ . Potensial yang diperlukan untuk mereduksi ion hidrogen adalah*

$$\begin{aligned} E_H &= E_{\text{potensial lebih}} + E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \\ &= -0,04 + 0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{(0,4)^2} = -0,4 \text{ V} \end{aligned}$$

*perlu dicatat bahwa keberadaan tegangan lebih (potensial lebih) selalu mempengaruhi agar proses berlangsung lebih sulit. Dalam kasus ini ion  $\text{H}^+$  direduksi dengan menangkap elektron dari elektroda. Karena adanya tegangan lebih, maka potensial elektroda harus 0,4 V lebih negatif, untuk mereduksi  $\text{H}^+$  pada tembaga. Sehingga  $E_{\text{potensial lebih}}$  disajikan dalam tanda negatif. Tembaga berada dalam kesetimbangan dengan elektroda yang sama dan pada potensial yang sama pula. Konsentrasi tembaga pada keadaan ini diperoleh dari*

$$E_H = E_{Cu} = E_{Cu^{2+}, Cu}^0 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

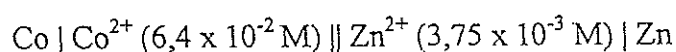
$$-0,4 = 0,34 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$[Cu^{2+}] = 10^{-25} M$$

Dari hitungan ini maka fraksi Cu yang tertinggal dalam larutan adalah  $10^{-25}/0,1$  atau  $10^{-22}\%$ .

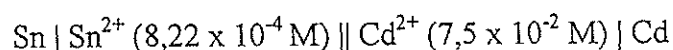
### Latihan:

1. Hitunglah potensial teoritis yang diperlukan untuk memulai elektrogravimetri (elektrolisis)
  - a. tembaga dari larutan 0,150 M pada kondisi pH buffer 3,00. Oksigen terbentuk di anoda pada 1 atm.
  - b. Perak bromida pada anoda perak dari larutan 0,0864 M  $Br^-$  pada lingkungan pH buffer 3,4. Hidrogen terbentuk pada katoda pada 765 torr.
2. Hitunglah potensial awal yang diperlukan untuk elektrolisis sel berikut



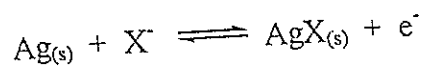
Bila arus yang mengalir – 0,078 A dan tahanan sel 5  $\Omega$ .

3. Pertanyaan yang sama untuk sel



dengan tahanan sel 3,95  $\Omega$  dan arus - 0,0722 A.

4. Ion halida dapat dideposisi pada anoda Pt dengan reaksi



Mungkinkah dilakukan pemisahan ion  $\text{Br}^-$  dari ion iodida dengan kontrol potensial anoda di dalam larutan yang mengandung 0,250 M masing-masing ion? (catatan: kriteria ion terpisah bila konsentrasi sisa  $1,00 \times 10^{-5}$  M). Bila mungkin dipisahkan, tentukan rentang potensial anoda yang harus digunakan (vs SCE).

5. Pertanyaan yang sama untuk campuran ion klorida dan iodida.

awaban latihan 7.6 lihat lampiran 7)

**oal (Tugas):**

Suatu larutan mengandung dua buah ion A dan B dengan konsentrasi masing-masing 0,1 M. Pengambilan A (lebih mudah tereduksi) dengan elektrogravimetri dianggap selesai bila setelah proses hanya tersisa A sebanyak  $1 \cdot 10^{-5}$  M. Tentukan beda potensial standar minimum yang memungkinkan dilakukannya proses tersebut tanpa mendapat gangguan dari spesies B, bila

- A dan B adalah spesies univalen
- A dan B divalen
- A trivalen dan B univalen



## BAB VIII

### METODE KOLORIMETRI

#### TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM

Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri, menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis

#### TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS

1. Mahasiswa mengetahui dan memahami dasar-dasar metode kolorimetri
2. Mampu menjelaskan fenomena absorpsi cahaya oleh larutan dan menurunkan kembali Hukum Lambert-Beer dan memahami syarat berlakunya
3. Mampu melakukan analisis kolorimetri dalam penentuan konsentrasi analit dengan metode deret standar, pengenceran, titrasi dan penyeimbangan



BAB  
VIII

## METODE KOLORIMETRI

Dalam aspek praktek analisis, sering diperlukan penentuan kuantitas zat pada tingkat sangat kecil (runut) yang mungkin ada sebagai pengotor berbagai bahan. Sebagai contoh; kandungan pengotor logam yang secara teknik murni dapat diukur dalam satu per ratusan persen, kandungan besi atau klor pada asam sulfat kemurnian tinggi (*reagent grade*) yang tidak boleh melewati ambang beberapa ppm, dan sebagainya. Kuantitas yang sangat kecil tersebut sering tidak mungkin ditentukan dengan metoda gravimetri atau volumetri biasa, karena diperlukan sampel dalam jumlah besar untuk memastikan konsentrasi yang cukup pengotor dalam larutan. Dalam kasus seperti ini perlu menggunakan metoda analisis khusus; diantaranya kolorimetri.

### 8.1 Dasar-dasar Metode Kolorimetri

Pada penetapan kolorimetrik banyaknya unsur atau ion yang ada ditentukan dari intensitas warna larutan yang disebabkan adanya senyawa yang berwarna atau telah dibuat menjadi berwarna. Semakin kuat intensitas warnanya, maka semakin besar konsentrasi unsur atau ion tersebut dalam larutan. Jika dua larutan pada kondisi dan kandungan kandungan senyawa berwarna yang sama memiliki intensitas warna yang sama, maka konsentrasi unsur atau ion di dalamnya juga sama. Karena itu, jika dibuat—dengan pengenceran—warna larutan analit tepat sama dengan warna *larutan standar*, maka kita bisa memperkirakan bahwa konsentrasi kedua larutan adalah sama. Jika kita mengetahui pengencerannya, dengan mudah kita dapat menghitung konsentrasi analit. Metoda kolorimetri biasanya meliputi penyamaan warna analit dengan larutan standar.

Larutan berwarna kadangkala dapat terbentuk segera setelah zat tersebut dilarutkan (seperti larutan  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{=}$ , dan sebagainya) atau molekul yang

memiliki warna yang cukup intensif. Namun, yang lebih sering warna harus dibuat dengan penambahan beberapa reagen yang bereaksi secara kimia dengan unsur atau ion yang ditentukan. Sebagai contoh dalam penentuan besi secara kolorimetri, ammonium tiosianat ditambahkan pada larutan analit; yang bereaksi dengan  $\text{Fe}^{3+}$  membentuk  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  yang memiliki warna merah darah yang intensif; titanium ditentukan dengan penambahan hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), yang membentuk warna jingga kuning dengan pembentukan asam pertitanat  $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$ . Untuk larutan dengan warna yang kurang tegas, perlu penggunaan reagen yang sesuai untuk memberikan warna larutan menjadi intensif. Sebagai contoh, garam tembaga berwarna biru, tetapi warnanya lemah. Karena itu untuk penetapan kolorimetri tembaga biasanya lebih disukai mengubah ion  $\text{Cu}^{2+}$  dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  menjadi kompleks berwarna kuat  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  yaitu berwarna biru langit.

Reaksi yang melibatkan pembentukan ion kompleks berwarna kuat dengan mereaksikan kation logam dengan ammonia, ion  $\text{CNS}^-$ , atau berbagai senyawa organik sering digunakan untuk penentuan kolorimetri. Diketahui bahwa ion kompleks dapat terdisosiasi menjadi penyusun ion sederhananya (atau ion atau molekul). Sebagai contoh ion  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  terurai sebagian dalam air sebagai berikut:



Juga diketahui bahwa peruraian kompleks dapat dicirikan oleh konstanta ketidakstabilannya. Dalam kasus ini konstanta ketidakstabilannya adalah:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = K_{\text{inst}} = 5 \times 10^{-14}$$

Semakin kecil nilai  $K_{\text{inst}}$ , semakin kecil kompleks yang terurai dan kompleksnya semakin stabil.

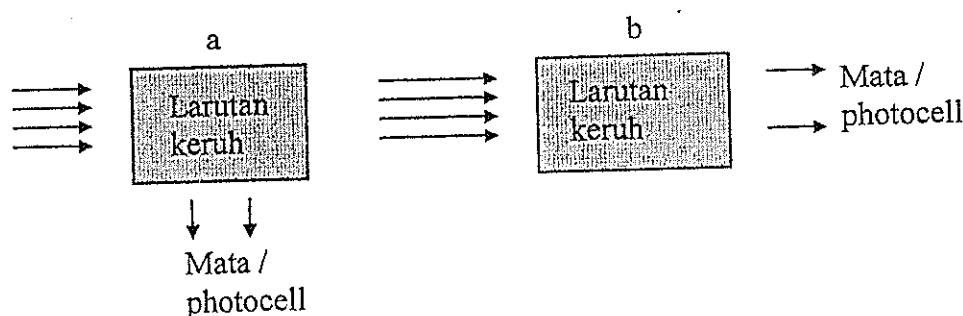
Nilai  $K_{\text{inst}}$  kompleks berwarna sangat penting pada analisis kolorimetri. Semakin rendah nilai  $K_{\text{inst}}$  semakin sempurna reaksi pembentukan kompleks. Karena

itu untuk kompleks dengan  $K_{inst}$  yang rendah cukup ditambahkan reagen sedikit berlebih untuk mengubah ion menjadi kompleksnya. Berbeda dengan kompleks dengan  $K_{inst}$  besar, warna larutan kompleks yang terjadi sangat tergantung pada banyaknya kelebihan reagen yang ditambahkan. Ketika reaksi pembentukan kompleks digunakan untuk analisis kolorimetri, maka sangat penting dalam hal pemilihan pelarut yang sesuai yang mempengaruhi  $K_{inst}$  kompleks, pH larutan, kondisi reaksi (seperti konsentrasi reagen yang digunakan), dan sebagainya.

Selain reaksi pembentukan kompleks, reaksi lain seperti reduksi oksidasi, sintesis organik juga sering digunakan dalam kolorimetri. Sebagai contoh, mangan dan krom ditentukan secara kolorimetri dengan oksidasi menjadi ion  $MnO_4^-$  dan  $CrO_4^{2-}$  yang berwarna; penentuan nitrit didasarkan pada reaksi dengan reagen organik  $\alpha$ -naftilamin dan asam sulfanilat, yang membentuk pewarna merah yang kuat dengan ion  $NO_2^-$ . Kadangkala digunakan reaksi yang melibatkan pembentukan senyawa peroksida berwarna, seperti asam pertitanat  $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$  dalam penetapan titanium.

Metoda kolorimetri sangat sensitif, artinya metoda ini sangat sesuai untuk penetapan unsur pada konsentrasi sangat rendah, disamping sederhana dan lebih cepat daripada penetapan dengan gravimetri dan volumetri. Metoda analisis kuantitatif lain yang terkait dengan kolorimetri adalah nefelometri dan turbidimetri. Perbedaan pada keduanya adalah bahwa nefelometri dan turbidimetri didasarkan pada reaksi yang melibatkan pembentukan senyawa sukar larut dan jumlah analit dihitung dari turbiditas yang dihasilkan dalam larutan dengan membandingkan dengan turbiditas larutan standar yang sesuai.

Dalam penentuan turbidimetri larutan tersebut diuji dengan melewatkan cahaya, berkurangnya intensitas cahaya disebabkan oleh adanya partikel tersuspensi fasa padatan yang diukur. Pada nefelometri, penetapan kadar analit larutan diuji dengan arah tegak lurus dengan berkas sinar. Dalam hal ini yang diamati intensitas cahaya yang dihamburkan oleh partikel fasa padatan. Perbedaan keduanya ditunjukkan pada gambar 8.1.



Gambar 8.1 Gambar skema penetapan nefelometri (a) dan turbidimetri (b)

Landasan fisik ketiga metoda tersebut adalah pengukuran kuantitas cahaya yang diserap atau dihamburkan oleh partikel zat yang terlarut atau tersuspensi dalam larutan. Ketiga metoda tersebut dikenal dengan metoda fotometri. Dalam hal ini kolorimetri yang akan ditinjau. Dalam penetapan kolorimetri warna larutan analit dan standar dibandingkan dengan cara visual atau dengan bantuan fotosel, yaitu instrumen yang memiliki karakter bila ketika dikenai cahaya akan menghasilkan arus listrik, kekuatan arusnya tergantung pada intensitas cahaya yang datang.

Sehubungan dengan metoda pengamatan yang digunakan dapat dibedakan antara kolorimetri visual dan fotokolorimetri. Pada kolorimetri visual hasil penentuan sangat tergantung pada karakteristik subyektif dari analis. Kelelahan mata, yang dapat menyebabkan cukup kesalahan, juga berpengaruh kuat pada presisi penentuan. Sehingga kesalahan relatif pada kolorimetri visual cukup tinggi. Kesalahan relatif sebaiknya tidak melebihi 5 %. Sebaliknya metod fotokolorimetri lebih obyektif dan memberikan hasil yang lebih presisi, disamping itu kerja analis lebih mudah.

## 8.2 Hukum Absorpsi Cahaya oleh Larutan

Jika cahaya monokromatis dengan intensitas  $I_0$  mengenai lapisan homogen zat, sebagian cahaya akan dipantulkan ( $I_r$ ), diserap ( $I_a$ ) dan diteruskan ( $I_t$ ) melewati lapisan tersebut, sehingga

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Dalam hal larutan cair, yang biasa digunakan dalam kolorimetri,  $I_t$  kecil dibandingkan dengan  $I_a$  dan  $I_0$ , sehingga

$$I_0 \approx I_a + I_t$$

Besarnya  $I_a$  tergantung adanya larutan molekul atau ion zat berwarna yang menyerap cahaya lebih kuat daripada pelarut (air, alkohol, ether, dll.). Sehingga setelah melewati larutan berkas cahaya tersebut intensitasnya berkurang; berkurangnya intensitas tersebut meningkat dengan banyaknya molekul atau ion zat berwarna yang ditemui dalam lintasan cahaya, dan karena itu berkurangnya intensitas tergantung pada konsentrasi dan tebal lapisan larutan ( $b$ ) yang dilewati cahaya.

Hubungan ini dapat ditunjukkan oleh rumus berikut:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon b C$$

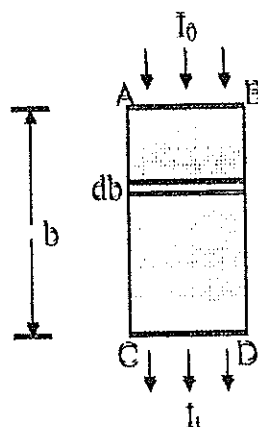
besarnya  $\log I_0/I_t$  adalah ukuran berkurangnya cahaya ketika melewati larutan, yang dikenal dengan absorbansi  $A$ . (dulu : ekstingsi atau kerapatan optik,  $D$ ). Konstanta  $\epsilon$  tergantung sifat zat penyerap dan panjang gelombang cahaya. Jika konsentrasi  $C$  dinyatakan dalam mol per liter, maka konstanta tersebut dikenal dengan absorptivitas molar (dulu : koefisien ekstingsi molar) larutan.

Rumus tersebut adalah ungkapan hukum absorpsi cahaya oleh larutan berwarna. Hukum ini (Hukum Lambert-Beer) dapat dinyatakan sbb: kerapatan optik suatu larutan sebanding dengan hasil konsentrasi zat penyerap (berwarna) dan ketebalan lapisan larutan. Dari rumus di atas kita peroleh

$$\frac{I_0}{I_t} = 10^{\epsilon b C}$$

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon b C}$$

Penurunan teoritis Hukum Lambert-Beer didasarkan pada kajian berikut:



Gambar 8.2 Absorpsi cahaya oleh larutan

Andaikan berkas cahaya melewati kolom larutan ABCD dengan arah yang ditunjukkan oleh anak panah. Jika kita meninjau dalam kolom ini, lapisan tipis sangat kecil dengan ketebalan  $dh$ ; ketika cahaya melewati lapisan ini intensitas cahaya akan berubah sebesar  $-dI$ . Karena  $dI$  sangat kecil, kita dapat mengasumsikan bahwa intensitas cahaya ( $I$ ) yang melewati lapisan ini konstan.

Dengan mengasumsikan pengurangan intensitas cahaya ( $-dI$ ) sebanding dengan intensitas  $I$  dalam lapisan tersebut dan ketebalan lapisan  $dh$ , dapat kita tulis:

$$-dI = K_1 I dh$$

atau

$$\frac{dI}{I} = -K_1 dh$$

$K_1$  adalah faktor pembanding. Apabila mengintegrasikan diperoleh

$$\int_{I_t}^{I_0} \frac{dI}{I} = -K_1 \int_0^b dh$$

atau

$$\ln \frac{I_o}{I_t} = K_1 b$$

dengan mengubah ln ke log

$$\log \frac{I_o}{I_t} = 0,4343 K_1 b = \varepsilon_1 b \quad (1)$$

$$\varepsilon = 0,4343 K_1$$

Dengan cara yang sama, dengan mengasumsikan perubahan intensitas cahaya ( $-dI$ ) disebabkan penambahan konsentrasi zat penyerap yang sangat kecil sebanding dengan  $I$  dan  $dC$ , kita peroleh

$$-dI = K_2 I dC$$

Integrasi antara  $I_o$  dan  $I$  dan antara 0 dan  $C$ , serta konversi ke logaritma

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon_2 C \quad (2)$$

Jelaslah bahwa dari persamaan 1 dan 2 bahwa absorbansi sebanding dengan tebal larutan dan konsentrasinya. Sehingga dapat ditulis sebagai

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon b C \quad (\text{Pers. Lambert - Beer})$$

Sejauh ini telah ditinjau transmisi cahaya monokromatik, yang diikuti oleh pengurangan intensitas  $I_o$  ke  $I$ . Da'am hal cahaya putih, karena ketidaksamaan

absorpsi cahaya pada panjang gelombang berbeda oleh zat berwarna, maka larutan tersebut mendapatkan warna komplementer dengan cahaya yang sesuai dengan cahaya yang diserap. Intensitas warna harusnya bervariasi terhadap konsentrasi dan ketebalan lapisan larutan sesuai dengan hukum Lambert-Beer. Karena itu hukum ini dapat digunakan untuk penentuan kolorimetri yang didasarkan pada perbandingan warna larutan.

Marilah kita tinjau hukum Lambert-Beer yang digunakan untuk perbandingan warna dalam kolorimetri visual. Seandainya kita memiliki dua larutan (analit dan standar) yang mengandung zat berwarna yang sama pada konsentrasi  $C_{un}$  dan  $C_{st}$  dengan ketebalan lapisan  $h_{un}$  dan  $h_{st}$ . Dengan menggunakan hukum Lambert-Beer, dapat ditulis untuk kedua larutan

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon C_{un} h_{un}$$

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon C_{st} h_{st}$$

Karena kedua larutan mengandung zat berwarna yang sama ada, maka konstanta  $\varepsilon$  memiliki harga yang sama pada kedua persamaan di atas demikian juga juga  $I_o$  masing-masing. Jika ketebalan lapisan larutan yang dilewati cahaya dibuat sedemikian hingga kedua larutan memiliki warna yang sama, maka  $I_t$  dan  $I_t'$  memiliki harga yang sama pula. Sehingga dapat ditulis

$$C_{un} \cdot h_{un} = C_{st} \cdot h_{st} \quad (3)$$

Persamaan 3 menunjukkan bahwa ketika larutan memiliki intensitas warna yang sama, maka hasil konsentrasi dan tebal lapisan adalah sama. Karena konsentrasi salah satu larutan telah diketahui maka konsentrasi analit dapat ditentukan

$$C_{im} = C_{st} \frac{h_{st}}{h_{im}} \quad (4)$$

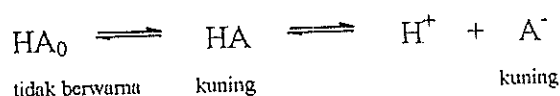
Cara demikian menjelaskan metoda penyeimbangan (*balancing method*) untuk penyamaan warna larutan analit dan standar. Metoda ini banyak digunakan dalam kolorimetri visual.

### 8.3 Syarat Penggunaan Hukum Lambert-Beer

#### 8.3.1 Pengaruh Media pH

Metoda penyeimbangan warna hanya berlaku pada rentang konsentrasi yang luas apabila struktur ion atau molekul berwarna tidak berubah terhadap perubahan konsentrasi; seperti pada permanganat, kromat dan beberapa pewarna organik. Namun sering dijumpai zat berwarna mengalami perubahan kimia yang mempengaruhi warnanya ketika konsentrasi divariasi. Larutan seperti itu tidak mengikuti hukum Lambert-Beer. Dalam kasus seperti itu absorptivitas molar  $\epsilon$ , yang dalam hukum ini harus dibuat tetap untuk zat yang diinginkan, akan berubah dengan konsentrasi. Sehingga persamaan 4 tidak dapat diterapkan dan metoda penyeimbangan tidak dapat digunakan.

Sebagai ilustrasi, akan ditinjau contoh asam pikrat ( $C_6H_2(NO_2)_3OH$ ) yang merupakan asam lemah. Untuk memudahkan penulisan, selanjutnya hanya digunakan HA untuk asam tersebut. Ketika asam ini dilarutkan, kesetimbangan yang terjadi



dengan konstanta disosiasi

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

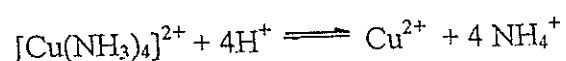
Persamaan ini menunjukkan bahwa ketika larutan asam pikrat diencerkan molekul  $HA_0$  yang tidak berwarna harusnya hilang dari larutan, sedangkan anion  $A^-$  berwarna kuning bertambah. Jika ketebalan lapisan dibuat setengah, cahaya yang melintasi larutan tepat bertemu dengan setengah molekul (atau ion) penyerap cahaya. Efek serupa juga teramati jika konsentrasi larutan setengahnya, dengan asumsi bahwa larutan tersebut mengikuti hukum Lambert-Beer. Namun ketika larutan asam pikrat, kesetimbangannya diganggu konsentrasi anion  $A^-$  berkurang lebih kecil dari setengahnya. Karena itu dapat diasumsikan bahwa keduanya adalah sama, seperti yang dikerjakan pada metoda penyeimbangan. Hal sama juga berlaku ketika kesetimbangan antara bentuk warna berbeda dari zat tertentu diganggu oleh perubahan konsentrasi. Sebagai contoh pembentukan kompleks berwarna (XR) oleh reaksi antara ion yang ditentukan (X) dan reagen (R), dengan reaksi kesetimbangan :



$$\frac{[X][R]}{[XR]} = K_{inst}$$

Persamaan ini menunjukkan bahwa kompleks berwarna harus mengurai ketika larutan diencerkan. Akan tetapi pengurangan intensitas warna ketika larutan diencerkan lebih cepat daripada pengurangan konsentrasi total kompleks. Terlihat bahwa hukum Lambert-Beer juga tidak dapat diterapkan dalam kasus ini. Namun jika digunakan kelebihan reagen (R), disosiasi kompleks XR banyak dikurangi sehingga penyimpangan hukum Lambert-Beer dapat diabaikan. Untuk mencapai kondisi ini, larutan diencerkan tidak dengan air melainkan dengan reagen, sehingga konsentrasi kompleksnya dapat dijaga konstan. Besarnya penyimpangan hukum Lambert-Beer juga tergantung pada nilai  $K_{inst}$  kompleks. Semakin kecil harganya maka penyimpangan dari hukum itu semakin kecil dan semakin kecil kelebihan reagen yang digunakan untuk mencegah disosiasi kompleks tersebut.

Hidrolisis zat berwarna meningkat dengan pengenceran juga menjadi sebab lain penyimpangan hukum Lambert-Beer. Diketahui bahwa hidrolisis dicegah dengan pengaturan pH larutan. Pengaruh pH juga harus diperhitungkan dalam kasus lain. Sebagai contoh warna larutan asam pikrat terbukti sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Juga terjadi pada kompleks yang memiliki ligan  $\text{NH}_3$ , karena  $\text{NH}_3$  akan bereaksi dengan  $\text{H}^+$  membentuk  $\text{NH}_4^+$  yang stabil. Sebagai contoh kompleks  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  mengurai ketika larutan dibuat asam sbb:



dan warna biru yang kuat berubah menjadi biru pucat.

### 8.3.2 Pengaruh Ion Lain pada Warna larutan

Dalam analisis kolorimetri ion yang akan ditentukan biasanya ada dalam larutan bersama-sama dengan berbagai ion lain yang mungkin juga menginterferensi warna larutan. Ini dapat terjadi dalam hal berikut:

1. Ion lain membentuk kompleks berwarna dengan reagen yang digunakan, atau bergabung tanpa menghasilkan produk berwarna
2. Ion lain tersebut memang berwarna
3. Ion lain adalah anion yang bergabung dengan kation yang akan ditentukan membentuk senyawa atau kompleks dengan derajat disosiasi rendah.

Dalam penetapan dengan kolorimetri pengaruh ion lain pada warna larutan harus dihilangkan. Penghilangan dapat dilakukan dengan metoda fisik atau kimia.

Metoda kimia terpenting dan biasa digunakan untuk menghilangkan gangguan ion lain adalah *masking* (penutup). Metoda ini banyak digunakan dalam analisis kualitatif. Ion lain yang mengganggu (M) digabung dalam bentuk kompleks tidak berwarna (MQ) dengan penambahan *masking agent* (Q). Agar penutupan ini terjadi, kompleks MQ harus lebih stabil daripada kompleks MR yang terbentuk oleh ion pengganggu (M) dengan reagen (R).

Sebagai contoh pada penetapan ion  $\text{Co}^{2+}$  dalam bentuk kompleks tiosianat  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^-$ ; disini adanya gangguan ion  $\text{Fe}^{3+}$  dihilangkan dengan penambahan  $\text{NaF}$

atau  $\text{NH}_4\text{F}$  dalam larutannya, agar supaya ion ferri membentuk kompleks tidak berwarna yang sangat stabil  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ . Pengaruh ion  $\text{Fe}^{3+}$  dapat juga dihilangkan dengan asam tartrat atau sitrat, dan pirofosfat.

Ion pengganggu dapat juga dihilangkan dengan mengubah valensinya. Sebagai contoh pembentukan  $\text{F}(\text{CNS})_3$  dapat juga dicegah dengan mereduksi  $\text{Fe}^{3+}$  menjadi  $\text{Fe}^{2+}$ , yang tidak membentuk senyawa berwarna dengan  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Kadangkala penggunaan zat pelindung tidak memungkinkan, maka cara yang lain dengan melakukan pemisahan, atau ekstraksi.

#### 8.4 Metoda Perbandingan Warna

Untuk menetapkan konsentrasi analit dengan perbandingan warna larutan dengan warna standar, maka kedua larutan yang dibandingkan harus pada kondisi yang sama. Prosedur berikut digunakan untuk pertimbangan pada metode kolorimetri:

1. Reagen ditambahkan, dengan urutan dan jumlah yang sama pada kedua larutan standar dan analit.
2. Reaksi reagen dengan kedua larutan berlangsung segera dan segera diukur (warna larutan sering berubah dengan waktu)
3. Jika analit mengandung ion asing pengganggu, maka pada standar juga harus ditambahkan ion asing tersebut dengan jumlah yang hampir sama.
4. Warna larutan analit dan standar dibandingkan dengan alat yang tepat sama, terbuat dari bahan yang sama, dan penyinarannya harus sama.

Terdapat 4 metoda kolorimetri visual

1. Metoda deret standar
2. Metoda pengenceran
3. Titrasi kolorimetri
4. Metoda penyeimbangan

**Metoda Deret Standar.** Dalam metoda ini digunakan seri larutan standar analit yang akan ditetapkan dengan konsentrasi berbeda yang berurutan, sehingga akan diperoleh skala kolorimetri.

**Metoda Pengenceran.** Dalam metoda ini hanya digunakan satu larutan standar, dan konsentrasinya dibuat sama dengan analit dengan pengenceran. Pengencerannya biasanya dilakukan pada silinder gelas dengan skala mililiter. Kedua silinder analit dan standar diletakkan pada rak dan salah satu larutan yang lebih pekat diencerkan sampai warnanya terlihat tepat sama. Volume diukur sebelum dan setelah pengenceran.

**Titration Kolorimetri.** Dalam metoda ini juga digunakan satu larutan standar, tetapi warnanya disesuaikan agar sama dengan analit dengan penambahan bertetes-tetes dengan buret larutan standar unsur yang akan ditentukan.

**Metoda Penyeimbangan.** Metoda ini seperti telah dibahas di muka, menerapkan hukum Lambert-Beer. Konsentrasi analit dapat ditentukan

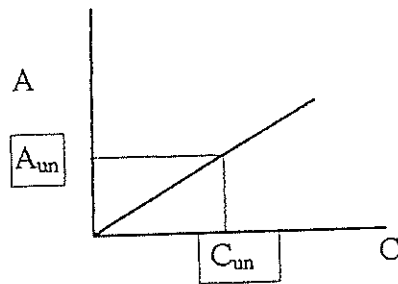
$$C_m = C_{st} \frac{h_{st}}{h_m}$$

instrumen khusus—kolorimeter—digunakan untuk perbandingan warna dengan variasi kedalaman salah satu larutan.

**Kolorimeter.** Kolorimeter sederhana adalah dua silinder berskala masing-masing dengan kran pembuangan. Larutan analit dan standar dimasukkan ke dalam dua silinder tersebut. Kemudian kedua silinder tersebut di lihat dari atas dan larutan yang lebih pekat warnanya dikeluarkan secara perlahan ke gelas beaker yang ada di bawahnya. Ketika warna kedua larutan tersebut telah sama maka dibaca skala pada silinder gelas dan dihitung konsentrasi analit dengan rumus di atas.

**Fotokolorimetri.** Dalam penetapan dengan fotokolorimetri intensitas cahaya yang keluar dari larutan diukur dengan kekuatan arus fotolistrik yang dihasilkan oleh penyinaran permukaan sensitif fotosel dan dicatat dengan galvanometer, alatnya disebut fotokolorimeter terdiri dua jenis berkas tunggal dan berkas ganda. Penetapan

konsentrasi analit dilakukan dengan mengalurkan absorbansi (A) terhadap konsentrasi.



atau dengan menggunakan rumus

$$C_{un} = C_{st} \frac{A_{un}}{A_{st}}$$

Catatan: Contoh, Latihan dan Soal untuk bab ini—Metode Kolorimetri—menjadi satu bagian dengan kajian bab berikutnya, Pengantar Spektrofotometri)



## **BAB IX**

### **PENGANTAR SPEKTROFOTOMETRI**

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL UMUM**

*Setelah mempelajari dan mengikuti kegiatan perkuliahan Analisis Kuantitatif mahasiswa mampu menjelaskan dasar-dasar analisis kuantitatif volumetri dan gravimetri, menerapkan pemahaman tersebut di dalam analisis titimetri baik proses netralisasi, pengendapan dan/atau pembentukan senyawa kompleks, reduksi dan oksidasi serta analisis gas-gas; menguasai konsep dan menerapkan prosedur analisis kuantitatif ke dalam pendekatan analisis instrumental; kolorimetri, elektrogravimetri dan menjelaskan pendekatan spektrofotometri dalam analisis*

#### **TUJUAN INSTRUKSIONAL KHUSUS**

1. Mahasiswa mengetahui dan memahami adanya interaksi antara energi dan materi, dapat menjelaskan sifat-sifat gelombang radiasi yang berinteraksi dengan materi tersebut
2. Mahasiswa bisa menjelaskan definisi absorbansi dan transmitansi dan menarik benang merah analisis kolorimetri (sebelumnya) dengan metode spektrofotometri
3. Mahasiswa bisa menjelaskan sistem instrumen yang diperlukan dalam metode spektrofotometri dan fungsi masing-masing komponen
4. Mahasiswa mampu menentukan konsentrasi analit dalam sampel dengan metode kurva standar

**BAB  
IX**

**PENGANTAR SPEKTROFOTOMETRI**

Variasi warna dari suatu sistem yang berubah terhadap perubahan konsentrasi komponen larutan menjadi dasar bagi metode kolorimetri—sebagaimana telah lebih dulu dibicarakan pada bab 8, bagian dari buku ajar ini. Warna biasanya muncul karena terbentuknya senyawa berwarna yang terjadi karena penambahan suatu reagen atau telah dengan sendirinya karena komponen tersebut memiliki warna tertentu.

Pada metode kolorimetri, **kolorimetri visual** memanfaatkan sumber cahaya alami atau lampu yang diaplikasikan pada suatu kolorimeter dan mata pengamat adalah suatu detektor pembanding warna tersebut. Apabila mata digantikan oleh suatu sel fotolistrik, maka instrumen ini dikenal dengan **kolorimeter fotolistrik**.

Metode analisis spektrofotometri menggunakan sumber radiasi yang memiliki spektra panjang gelombang sampai daerah ultraungu (ultraviolet). Instrumen untuk realisasi metode ini dikenal dengan spektrofotometer. Nama instrumentasi spektrofotometer mengindikasikan adanya dua sistem instrumen dalam satu kesatuan, **spektrometer dan fotometer**.

Spektrometer optik merupakan instrumen yang memiliki sistem optik yang mampu mendispersikan radiasi elektromagnetik. Instrumen ini mampu mengukur radiasi yang diteruskan oleh sampel yang diukur. ~~Fotometer merupakan alat pengukur intensitas radiasi yang diteruskan tersebut atau sinyal yang proporsional dengan besaran tersebut.~~

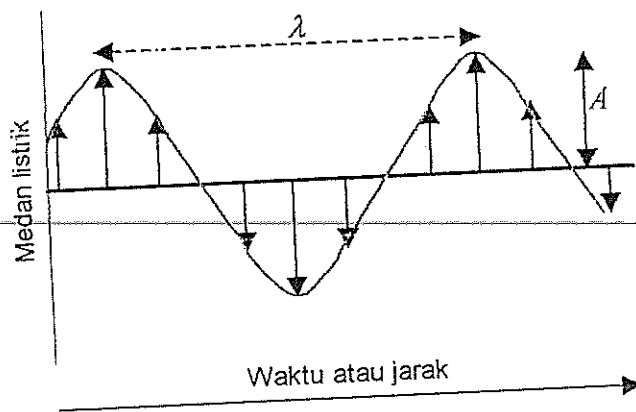
**9.1 Interaksi Energi dan Materi**

**Sifat Gelombang dari Radiasi Elektromagnetik.** Radiasi elektromagnetik adalah bentuk energi yang ditransmisikan melalui ruang dengan kecepatan tertentu. Sifat-sifat radiasi elektromagnetik digambarkan sebagai fungsi gelombang sinusoid yang memiliki panjang gelombang, frekuensi, kecepatan, dan amplitudo. Satu

fenomena pembeda dengan gelombang lain, radiasi elektromagnetik dapat ditransmisikan pada ruang tanpa medium (vakum).

Model gelombang di atas tidak mampu menjelaskan fenomena yang berhubungan dengan absorpsi an emisi radiasi. Untuk tujuan ini, radiasi elektromagnetik digambarkan sebagai aliran partikel diskrit atau paket gelombang, foton. Energi satu foton setara dengan frekuensi radiasinya. Dua sifat radiasi ini— gelombang dan partikel— tidak bisa saling dipisahkan tetapi justru saling melengkapi.

**Parameter Gelombang.** Gambar 9.1 menunjukkan seberkas radiasi elektromagnetik suatu cahaya monokromatis yang memiliki panjang gelombang  $\lambda$ , dan amplitudo  $A$ . **Amplitudo** suatu gelombang sinusoid didefinisikan sebagai vektor listrik pada titik maksimum gelombang tersebut. Waktu yang diperlukan untuk mencapai titik maksimum berikutnya disebut **periode**,  $p$  radiasi. Frekuensi  $\nu$  adalah jumlah osilasi (getaran) medan tersebut per detik, yang sama dengan  $1/p$ .



**Gambar 9.1** Gelombang elektromagnetik; tanda panah menunjukkan arah vektor listrik radiasi

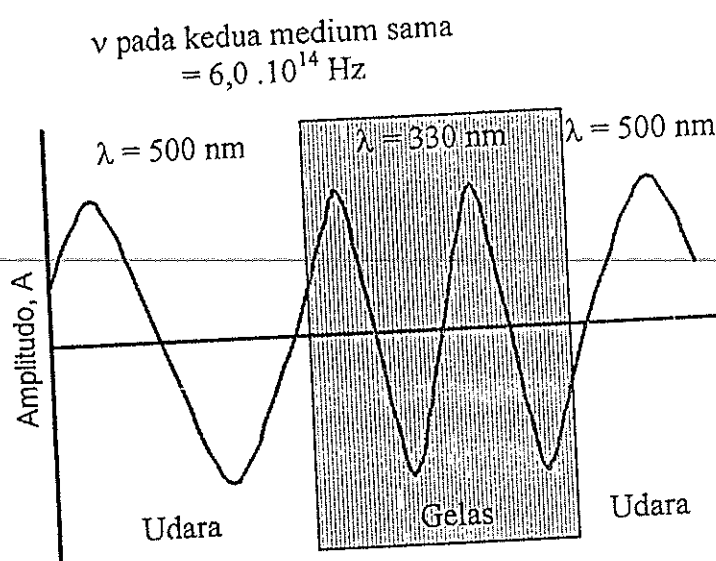
Frekuensi ditentukan oleh sumber dan bersifat tetap (tak berubah) selama masa perambatannya. Kecepatan  $v$  bergantung pada medium dan frekuensi. Panjang

gelombang  $\lambda$  merupakan jarak linear anatar dua titik maksimum atau minimum berturutan. Perkalian antara panjang gelombang (cm) dengan frekuensi (per detik) merupakan kecepatan  $v$  propagasi gelombang (cm per detik).

$$v_i = v \lambda_i$$

**Kecepatan Radiasi.** Radiasi gelombang memiliki kecepatan maksimum dan tidak bergantung pada panjang gelombang terjadi di ruang vakum. Kecepatan pada ruang hampa diberikan simbol  $c$  yang sama dengan  $2,99792 \cdot 10^{10}$  cm/detik. Sedangkan kecepatan radiasi di udara sedikit berbeda (0,03 % lebih kecil). Pada kondisi ini kecepatan cahaya dibulatkan menjadi  $3,00 \cdot 10^{10}$  cm/cetik.

Radiasi merambat pada medium yang berisi material dengan laju yang kurang dari  $c$ , karena radiasi berinteraksi dengan elektron-elektron suatu atom atau molekul. Karena frekuensi bersifat invarian dan tergantung sumbernya saja, maka pada keadaan di atas panjang gelombang radiasi diturunkan, sebagaimana tersaji pada Gambar 9.2.



Gambar 9.2 Perubahan panjang gelombang ketika radia melewati udara – gelas – udara

Parameter lain yang menggambarkan sifat gelombang adalah bilangan gelombang yang didefinisikan sebagai jumlah gelombang tiap cm atau sama dengan  $1/\lambda$  dengan satuan  $\text{cm}^{-1}$ .

**Daya Radiasi dan Intensitas.** Daya radiasi,  $P$ , adalah energi suatu berkas radiasi yang mencapai luasan tertentu per detik, dan *intensitas*,  $I$  adalah daya radiasi per *unit solid angle*. Kedua besaran berkorelasi dengan amplitudo radiasi.

**Sifat Partikel Radiasi Elektromagnetik.** Interaksi sesuatu dengan materi menuntut penggambaran radiasi elektromagnetik sebagai paket diskrit dari energi yang disebut foton atau kuantum. Energi sebuah foton bergantung pada frekuensi radiasi dan dapat diekspresikan sebagai

$$E = h\nu$$

Dengan  $h$  adalah tetapan Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js), hubungan dengan panjang gelombang adalah

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

**Interaksi Energi dengan Materi.** Apabila radiasi elektromagnetik, cahaya, dikenakan pada suatu materi—atom, molekul atau ion—maka radiasi tersebut sebagian akan diserap oleh materi tersebut, dipantulkan atau dihamburkan dan sebagian lagi diteruskan. Bila intensitas cahaya disimbolkan dengan  $I_0$ , cahaya yang diserap  $I_a$ , cahaya yang diteruskan  $I_t$  dan cahaya yang dipantulkan  $I_r$  maka

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

Pada antarmuka udara dan gelas, sekitar 4 % cahaya yang dikenakan akan dipantulkan.  $I_r$  biasanya dieliminasi dengan sistem kontrol, seperti penggunaan sel pembanding, maka

$$I_0 = I_a + I_t$$

Lambert telah menentukan perubahan absorpsi cahaya oleh ketebalan medium dengan meneruskan apa yang telah dirintis oleh Bouguer. Kemudian Beer melanjutkan eksperimen dan merumuskan hubungan kuantitatif antara intensitas cahaya yang diserap dan yang diteruskan dalam ekspresi **Hukum Lambert-Beer** (sebagaimana telah disajikan pada bab sebelumnya).

### 9.2 Absorbansi, Transmittansi dan Hukum Lambert-Beer

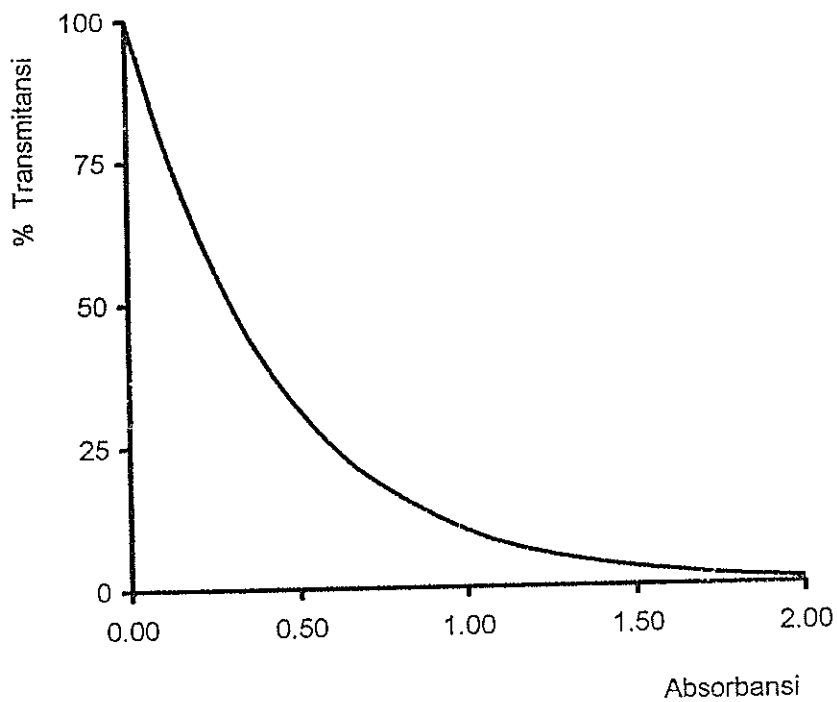
Bagian ini hanya akan mengaplikasikan perumusan fenomena absorpsi cahaya oleh larutan dalam bentuk persamaan matematika. Lambert-Beer memperoleh hubungan

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon b C \quad (\text{Pers. Lambert - Beer})$$

Suku pertama persamaan tersebut selanjutnya didefinisikan sebagai **absorbansi** dan  $I_0/I_t$  pada persamaan tersebut adalah  $1/T$  dengan  $T$  *transmittansi* yang merupakan fraksi cahaya yang diteruskan terhadap cahaya yang diradiasikan; tingkat penurunan intensitas atau daya radiasi dari sumber sinar setelah mengalami interaksi dengan materi dalam larutan.

Secara prinsip, transmittansi dan absorbansi sebenarnya bukanlah suatu besaran yang dapat diukur di laboratorium. Larutan yang berisi sampel berada di dalam wadah (sel serapan) yang sebenarnya juga mengalami interaksi dengan energi yang diirradiasikan dari sumbernya. Interaksi ini dapat berupa cahaya yang dipantulkan, dihamburkan oleh molekul-molekul besar atau inhomogenitas solven dan mungkin juga cahaya yang diserap oleh wadah. Faktor-faktor ini secara

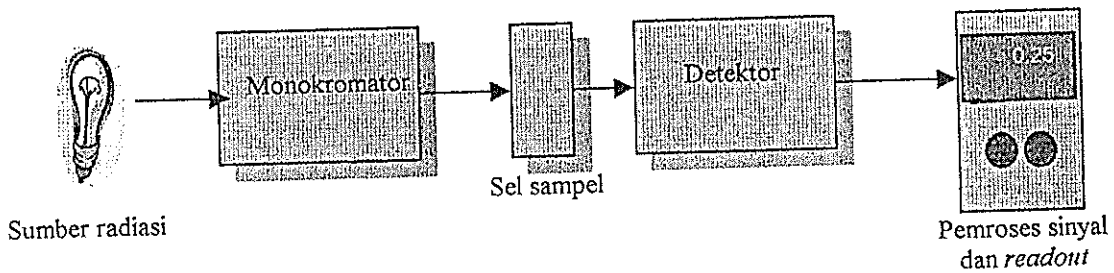
instrumental dikompensasi dengan cara melewatkan cahaya ke dalam larutan analit dan membandingkannya dengan cahaya yang sama yang melewati sel identik yang hanya berisi pelarut saja.



Gambar 9.3 Hubungan transmitansi terhadap absorbansi sebagai fungsi logaritma

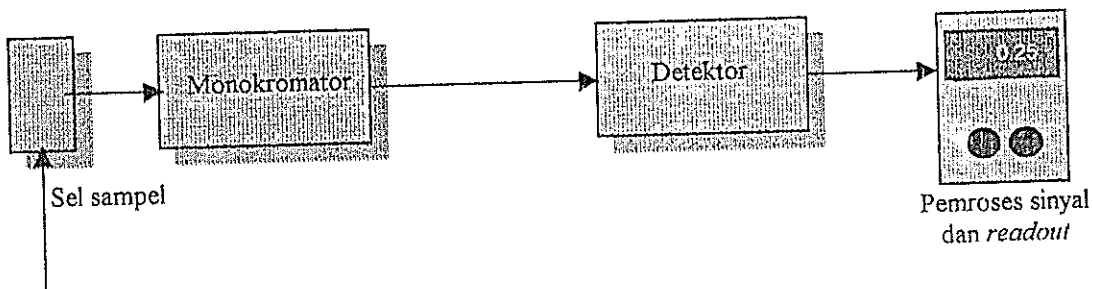
### 9.3 Konfigurasi Sistem Instrumen Spektrofotometri

Kebanyakan sistem instrumen spektroskopi atau spektrometri (spektrofotometri) terdiri atas lima bagian, meliputi (i) sumber radiasi, (ii) monokromator, (iii) sel sampel, (iv) detektor dan (v) sistem pembacaan sinyal. Gambar-gambar berikut menyajikan konfigurasi sistem ini.



Gambar 9.4 Konfigurasi sistem instrumen pada metode absorpsi

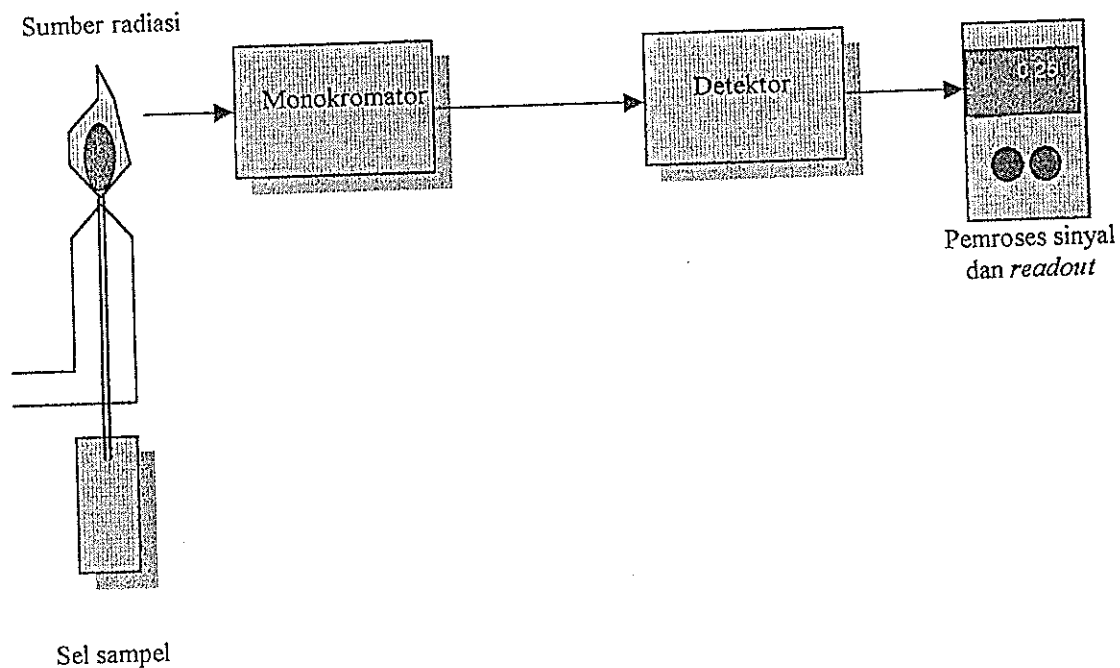
Berkas radiasi dari sumber mengenai sampel setelah melewati monokromator. Suatu monokromator didesain untuk memilih panjang gelombang yang sesuai dengan sampel yang dianalisis. Pada beberapa instrumen posisi sampel dengan monokromator ini dipertukarkan.



Sumber radiasi

Gambar 9.5 Konfigurasi sistem instrumen pada metode fluoresensi dan hamburan

Pada metode fluoresensi dan hamburan cahaya, sumber radiasi merangsang sampel untuk mengemisikan radiasi karakteristik yang akan diukur pada sudut (biasanya  $90^\circ$ ) tertentu terhadap sumber radiasi.



Gambar 9.6 Konfigurasi sistem instrumen pada metode emisi

Metode emisi memiliki perbedaan dengan yang lain; tidak dibutuhkan sumber radiasi eksternal. Sampel mengemisikan radiasi sendiri. Untuk memperoleh emisi dari sampel, sel sampel berada diluar sistem instrumen dan diumpankan ke suatu *arc*, *spark* atau nyala api. Pada proses selanjutnya sumber radiasi yang sekaligus sampel menyebabkan sumber tersebut mengemisikan radiasi yang khas.

#### 9.4 Penentuan Konsentrasi Sampel

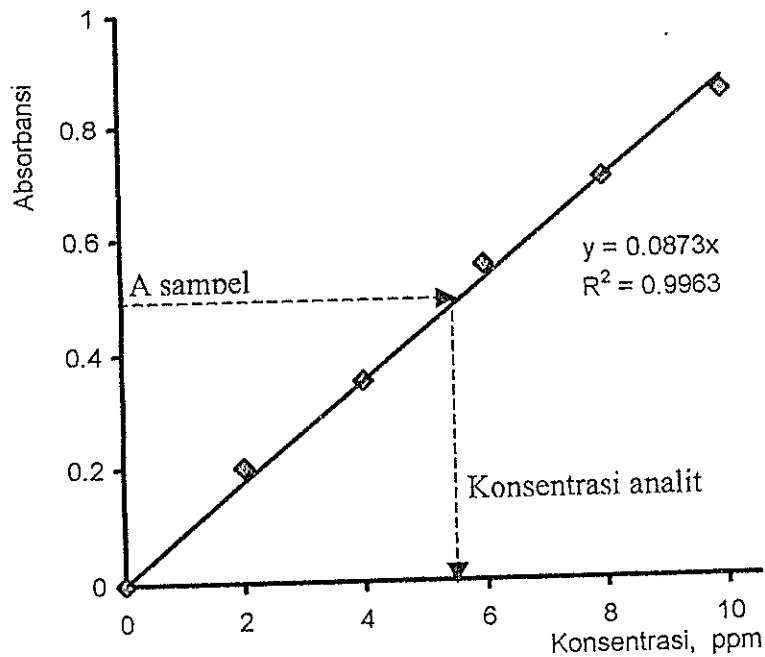
Pengukuran dengan metode spektrofotometri melewati beberapa tahapan hingga sinyal/respon analitik diperoleh untuk menggambarkan hubungan proporsional sinyal tersebut dengan konsentrasi analit di dalam sampel. Meskipun merupakan metode instrumental, tetapi perlakuan manual tetap dan mutlak tetap diperlukan. Perlakuan ini dikerjakan pada tahap preparasi larutan sampel hingga sampel siap ukur.

Perlakuan meliputi proses pelarutan dan pemisahan (bila diperlukan). Apabila sampel berbentuk padat, diperlukan perlakuan pendahuluan berupa destruksi sampel dengan penambahan reagen tertentu atau dengan pembakaran. Sampel berbentuk larutan hanya memerlukan pengenceran atau pemekatan terlebih dulu sebelum sampel diukur. Proses pemisahan dilakukan apabila di dalam sampel mengandung komponen lain yang dapat mengganggu proses penentuan analit. Pemisahan komponen pengganggu dilakukan secara teknis atau prosedural. Secara teknis, komponen dipisahkan dengan metode pemisahan rutin; ekstraksi, destilasi, kromatografi atau penyaringan setelah komponen diendapkan. Secara prosedural, komponen dapat dipisahkan dengan penambahan reagen tertentu untuk mengikat komponen yang tidak diinginkan menjadi spesies yang *inert* selama proses pengukuran dilakukan, atau dengan prosedur lain. Setelah pemisahan sampel menjadi larutan yang siap ukur dengan metode ini.

Untuk mengetahui kandungan analit, dilakukan perbandingan sinyal terukur dengan sinyal larutan tertentu yang telah diketahui konsentrasinya dengan tepat. Larutan tertentu ini mengandung komponen terlarut yang sama dengan komponen larutan sampel. Larutan yang demikian disebut sebagai **larutan standar**.

Metode pengukuran sampel dilakukan dengan mengukur absorbansi sederet larutan standar dengan konsentrasi yang bervariasi. Absorbansi larutan-larutan standar ini dialurkan terhadap konsentrasinya. Kurva yang diperoleh akan merupakan garis lurus (sesuai ekspresi hukum Lambert-Beer) dan disebut **kurva standar**. Pengukuran absorbansi larutan sampel dilakukan dan data diinterpolasikan ke dalam kurva standar. Metode kurva standar ini diilustrasikan pada gambar 9.7. Perhatikan pula persamaan garis yang terbentuk dan koefisien korelasi  $R$  yang menggambarkan tingkat linearitas kurva.

Kemiringan kurva menunjukkan tingkat sensitivitas metode dan linearitas hubungan  $A$  terhadap konsentrasi (ingat hukum Lambert-Beer) direpresentasikan dalam harga  $R^2$  yang mendekati 1. Absorbansi sampel selanjutnya diinterpolasikan ke garis untuk memperoleh konsentrasi pada sumbu konsentrasi (ppm), atau dimasukkan ke dalam persamaan garis yang diperoleh.



Gambar 9.7 Kurva standar dalam penentuan konsentrasi analit secara intrapolasi

### 9.5 Aplikasi

Metode spektrofotometri digunakan untuk mengukur/menentukan konsentrasi analit di dalam sampel sampai pada tingkat runutan. Bidang analisis yang dapat dikerjakan dengan metode ini meliputi analisis kualitatif dan kuantitatif terhadap sampel-sampel organik, anorganik (logam-logam) langsung maupun tak langsung dengan prosedur pengukuran berbasis absorpsi radiasi gelombang elektromagnetik.

Dasar analisis ini merupakan akibat yang ditimbulkan oleh interaksi antara energi (radiasi). Instrumen mencatat perubahan intensitas radiasi yang diserap oleh sampel. Perubahan ini diproses untuk ditampilkan pada panel *display* sebagai respon analitik yang sebanding dengan jumlah analit di dalam sampel.

Aplikasi lain yang terkait dengan metode ini adalah dalam penentuan konstanta-konstanta fisik dan sifat-sifatnya. Contoh dari aplikasi ini adalah penentuan konstanta disosiasi suatu asam atau basa, indikator (suatu asam/basa organik lemah), atau senyawa lain yang diukur dengan menggunakan data-data spektrofotometrik.

Penentuan pKa suatu asam organik (indikator) memerlukan evaluasi absorptivitas molar kedua bentuk senyawa (bentuk asam dan basanya) pada panjang gelombang serapan maksimum kedua spesies. Kemudian pada pH buffer tertentu absorpsi diukur pada kedua panjang gelombang, untuk memperoleh konsentrasi masing-masing spesies pada pH tersebut. pKa dapat diperoleh dari pengaluran absorbansi terhadap pH pada panjang gelombang tertentu, untuk ilustrasi persamaan

$$pKa = pH - \log \frac{[basa]}{[asam]}$$

Kurva yang terbentuk akan menunjukkan adanya perubahan drastis dalam konsentrasi spesies ketika spesies berubah ke bentuk lainnya.

### 9.6 Contoh, Latihan dan Soal

#### Contoh:

**Contoh 1:** Pada berkas cahaya monokromatis, bila 65 % cahaya yang diirradiasikan ke sel larutan berwarna diserap,

- Berapakah absorbansi larutan
- Berapakan fraksi radiasi yang ditransmisikan bila panjang sel direduksi menjadi 4/5-nya

**Jawaban:** a. *Persentase transmitansi*

$$= 100 \times \frac{I}{I_0} = 35$$

*Maka absorbansi*

$$= \log \frac{I_0}{I} = \log 2,86 = 0,456$$

$$b. \log \frac{I_0}{I} = 4/5 \times 0,456 = 0,365$$

$$\frac{I_0}{I} = 2,32$$

$$\frac{I_0}{I} = \text{transmisi} = 0,431$$

Contoh 2:  $\beta$ -naftol merupakan suatu asam organik lemah dengan konstanta disosiasi berapa pada kisaran pH 9 – 10. Data berikut adalah hasil percobaan untuk analisis sampel ini:

	$\log \epsilon (285 \text{ m}\mu)$	$\log \epsilon (346 \text{ m}\mu)$
$\beta$ -naftol	3,49	0,00
anion $\beta$ -naftolat	3,70	3,47

Dalam suatu larutan buffer (kekuatan ion 1,1) dan mengandung  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\beta$ -naftol pH larutan 9,20; absorbansi pada 285 m $\mu$  adalah 0,373 dan pada 346 m $\mu$  0,0981. Tentukan pKa  $\beta$ -naftol. (seluruh pengukuran dikerjakan pada sel 1 cm dan mengikuti hukum Lambert-Becr).

Jawaban:  $ROH: \epsilon_{285} = 3,087 \quad \epsilon_{346} = 0,0$   
 $RO^- : \epsilon_{285} = 5,010 \quad \epsilon_{346} = 2,950$

$$[RO^-] = \frac{(0,0981)}{(2,950)(1)} = 3,33 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$0,373 = [RO^-] (1) (5,010) + [ROH] (1) (3,087)$$

Saling substitusi persamaan-persamaan di atas akan diperoleh

$$[ROH] = 6,67 \times 10^{-5} M$$

$$pKa = 9,20 - \log \left( \frac{3,33 \times 10^{-5}}{6,67 \times 10^{-5}} \right)$$

$$= 9,20 - \log 0,5$$

$$= 9,50$$

**Latihan:**

1. Suatu larutan difenilenemetan dalam benzen dapat diukur absorbansinya pada 301 m $\mu$ , dengan  $\epsilon = 1,10 \times 10^4$  ( $\log \epsilon = 4,04$ ). Bila larutan yang tak diketahui konsentrasinya di dalam benzen menunjukkan absorbansi 0,720 dalam sel 1 cm, tentukan konsentrasi larutan tersebut.
2. Sampel mangan ditentukan secara kolorimetri sebagai permanganat dengan mengukur absorbansi cahaya monokromatis hijau. Larutan standar dalam sel 5 cm menyerap cahaya ini sebesar 10 %, sedangkan sampel dalam sel 1 cm menyerap 50 %. Larutan standar mengandung 2 mg Mn per liter. Tentukan konsentrasi (mg/L) Mn dalam sampel.
3. Sampel asam organik tertentu seberat 0,5 gram dilarutkan dalam air hingga 100 mL, dan dititrasi secara fotometri dengan basa 0,1 N. Hitunglah berat ekuivalen asam dari data berikut (volume yang mengikuti adalah volume total sistem); 0 mL = 0,72; 4 mL = 0,63; 7,91 mL = 0,55; 12,10 mL = 0,46; 16,15 mL = 0,40; 20,02 mL = 0,40 dan 24,15 mL = 0,39.
4. Bentuk basa dari suatu asam monobasis memiliki serapan maksimum pada 450 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,20$ ), sedangkan bentuk asamnya tidak memiliki karakter menyerap pada panjang gelombang ini. Dalam larutan buffer 2,85 serapan  $2,55 \times 10^{-5}$  M asam tersebut adalah 0,201 pada 450 m $\mu$ . Tentukan harga  $pKa$  dan  $Ka$  asam tersebut. Selama pengukuran digunakan sel yang sama.

5. Konsentrasi silikon dalam film polimer dianalisis vibrasi rentangnya pada daerah sekitar  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Percobaan yang hati-hati mengindikasikan tak adanya interferensi pada daerah ini. Berikut adalah data absorbansi larutan standar:

% silikon	Absorbansi
0,0	0,04
0,8	0,11
1,4	0,16
2,2	0,22
3,0	0,29

Absorbansi sampel tercatat 0,18. Tentukan konsentrasi Si dalam film.

(Jawaban latihan 9.6 lihat lampiran 8)

**Soal (Tugas):**

Adanya etilen dalam sampel etana ditentukan dengan pengukuran absorbansi etilen pada daerah  $5,2\ \mu\text{m}$ . Data berikut diberikan untuk sederet larutan standar:

% Etilen	% Transmittansi
0,5	75,8
1,0	57,5
1,5	43,6
2,0	33,1
2,5	25,1
3,0	19,1

Tentukan persentase etilen dalam sampel bila pada  $5,2\ \mu\text{m}$  menunjukkan transmittansi 38,7 %.



**DAFTAR PUSTAKA**

- asset, J., Denny, R.C., Jefferey, G.H., dan Mendham, J., 1978, Textbook of Inorganic Analysis including Elementary Instrumental Analysis, edisi ke-4, Longman Group Ltd., London
- ernando, Q dan Ryan, M.D., terjemahan oleh Susetyo W., 1997, Kimia Analitik Kuantitatif, edisi ke-1, cetakan ke-2, ANDI offset, Jogjakarta
- lamilton, L.F., Simpson, S.G., dan Ellis, D.W., 1969, Calculation of Analytical Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York
- hopkar, S.M., terjemahan oleh Saptoraharjo, A., 1990, Konsep Dasar Kimia Analitik, UI-Press, Jakarta
- koog, D.A., West, D.M. dan HoUer, F.J., 1994, Analytical Chemistry: An Introduction, Saunders College Pub., Philadelphia

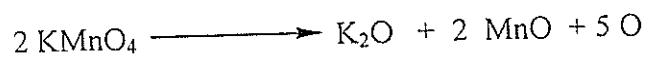
## LAMPIRAN 1

Jawaban Latihan 1.4

1 a. 53 gram                      b. 31 gram                      c. 59,355 gram

2 a. 2 ekivalen                  b. 2 ekivalen                  c. 2,5 ekivalen

3 a. Reaksi hipotetik :

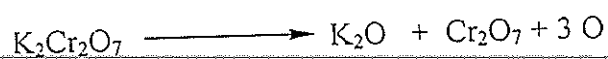


Dari reaksi ini diperoleh hubungan :

2 mol  $\text{KMnO}_4$  melepaskan 5 mol O (= 10 .  $\frac{1}{2}$  mol O). Konsep ekivalen suatu reaksi reduksi-oksidasi menyatakan bahwa 1 ekivalen zat sama dengan jumlah zat tersebut yang dapat melepaskan (untuk reaksi reduksi)  $\frac{1}{2}$  mol O. Sehingga untuk reaksi di atas : 2 mol  $\text{KMnO}_4$  = 10 ekivalen, maka

$$\begin{aligned} 1 \text{ ekivalen } \text{KMnO}_4 &= 1/10 \cdot 2 \text{ mol} \\ &= 1/5 \text{ mol} \end{aligned}$$

b. Reaksi hipotetik :



Dengan beranalogi pada penjabaran jawaban 3 a, diperoleh

$$1 \text{ ekivalen } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1/6 \text{ mol}$$

## LAMPIRAN 2

### Jawaban Latihan 2.9

- 0,017 M dan 0,054 N
  - 5,1 mL
  - $\text{KMnO}_4$  pada suasana asam memiliki hubungan bahwa satu grek =  $1/5$  mol, selanjutnya  $[\text{KMnO}_4] = \dots$  (silakan dihitung sendiri)
- $f = 1,0947$
  - $[\text{MOH}] = 0,1 \text{ M}$
  - pH setengah netral = 9,26
  - 23,056 mL
- 14,0345 M
  - $[\text{HCl}] = 0,2 \text{ M}$ , volume titrasi = 12,475 mL
  - 5,2179
- 80,55 % , 14,77 % dan 4,723 % (inert)
- 1 : 1
  - pH akhir titrasi dengan indikator pp = 8,14 dan dengan indikator mo = 3,71

### LAMPIRAN 3

#### Jawaban Latihan 3.6

1. 15,14 mL
2. 0,08343 N
3. 6,34 %
4. 49,95 % dan 3,75 %
5. 50 mL
6. 4 mmol KCN dan 1 mmol KCl
7. 11,67 mL

## LAMPIRAN 4

### Jawaban Latihan 4.7

1. 1,714 gram
2. a. 0,00758 gram  
b. 0,00594 gram
3. 0,5 N; (0,1 x 198) mgram
4. 0,0577 %
5. 0,000359 gram

## LAMPIRAN 5

### Jawaban Latihan 5.5

1. 57,25 %
2. a. 0,5880   b. 0,6990   c. 0,3623   d. 0,3399   e. 1,032
3. a. 1,28 %   b. 43,32 %   c. 1,60 %   d. 0,4236 gram
4. 3,07 %
5.  $\text{K}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_3\text{O}_{14}$

## LAMPIRAN 8

### Jawaban Latihan 9.6

1.  $A = \epsilon bc$      $c = 6,55 \times 10^{-5} \text{ M}$
2. 65,4 mg/L
3. 343
4.  $\text{pK}_a = 2,85$  dan  $\text{K}_a = 1,41 \times 10^{-3}$
5. Plotting kurva standar (regresi linear),  $[\text{Si}] = 1,7 \%$