



KIMIA ANALISIS

Penulis:

Agus Suprijono
Erlita Verdia Mutiara
Aries Koes Sundoro
Bekti Nugraheni
Eka Susanti Hp.

KIMIA ANALISIS

**Agus Suprijono
Erlita Verdia Mutiara
Aries Koes Sundoro
Bekti Nugraheni
Eka Susanti Hp.**



GETPRESS INDONESIA

KIMIA ANALISIS

Penulis : Agus Suprijono
Erlita Verdia Mutiara
Aries Koes Sundoro
Bekti Nugraheni
Eka Susanti Hp.

ISBN: 978-623-125-950-9

Editor : Dr. Oktavianis, M.Biomed.

Desain Sampul dan Tata Letak : Atyka Trianisa, S.Pd.

PENERBIT GET PRESS INDONESIA

Anggota IKAPI No. 033/SBA/2022

Jl. Palarik RT 01 RW 06 Kelurahan Air Pacah
Kecamatan Koto Tangah Padang Sumatera Barat

website: www.getpress.co.id

email: adm.getpress@gmail.com

Cetakan pertama, Juli 2025

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang memperbanyak karya tulis ini dalam bentuk dan dengan cara apapun tanpa izin tertulis dari penerbit.

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami panjatkan ke hadirat Tuhan Yang Maha Esa atas rahmat dan karunia-Nya sehingga buku ini yang berjudul Kimia Analisis dapat disusun dan diselesaikan dengan baik. Buku ini memuat materi mulai dari konsep dasar kimia analisis, kesetimbangan kimia dalam larutan, langkah kerja analisis, hingga berbagai metode titrasi seperti asam-basa, redoks (oksidimetri), argentometri, dan kompleksometri, serta peralatan dan bahan kimia yang digunakan dalam analisis. Dilengkapi dengan tujuan pembelajaran, latihan, tugas, dan rangkuman di setiap bab, buku ini diharapkan dapat menjadi bahan ajar yang bermanfaat bagi mahasiswa, dosen, dan praktisi di bidang kimia. Kami menyadari bahwa buku ini masih memiliki kekurangan, oleh karena itu saran dan masukan yang membangun sangat kami harapkan demi penyempurnaan pada edisi berikutnya.

Padang, Mei 2025

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	ii
DAFTAR GAMBAR	v
DAFTAR TABEL	vii
BAB 1 KONSEP DASAR KIMIA ANALISIS.....	1
1.1 Tujuan Pembelajaran	1
1.2 Pengertian Kimia Analisis.....	1
1.3 Latihan.....	17
1.4 Tugas.....	17
1.5 Rangkuman.....	17
DAFTAR PUSTAKA.....	19
BAB 2 KESETIMBANGAN KIMIA DALAM LARUTAN	21
2.1 Tujuan Pembelajaran	21
2.2 Larutan.....	22
2.3 Kestimbangan Kimia	27
2.4 Latihan.....	46
2.5 Tugas.....	48
2.6 Rangkuman.....	49
DAFTAR PUSTAKA.....	52
BAB 3 LANGKAH-LANGKAH PEKERJAAN DALAM ANALISIS KIMIA	53
3.1 Tujuan Pembelajaran	53
3.2 Teknik Sampling.....	54
3.3 Preparasi Sampel Padat.....	55
3.4 Pengukuran	55
3.5 Perhitungan dan Interpretasi Data	56
3.6 Latihan.....	63
3.7 Tugas.....	63
3.7 Rangkuman.....	64
BAB 4 ANALISIS KUALITATIF ANION DAN KATION ANORGANIK	65
4.1 Tujuan Pembelajaran	65

4.2 Uji Pendahuluan	65
4.3 Pemeriksaan kation berdasarkan skema H_2S	66
4.4 Pemeriksaan Anion	72
4.5 Latihan.....	81
4.6 Tugas.....	81
4.7 Rangkuman.....	81
BAB 5 TITRASI ASAM ATAU BASA	83
5.1 Tujuan Pembelajaran	83
5.2 Pendahuluan	83
5.3 Hubungan pH Pada Titrasi asam atau basa	87
5.4 Indikator Titrasi Asam-Basa.....	88
5.5 Latihan.....	90
5.6 Tugas.....	90
5.7 Rangkuman.....	91
DAFTAR PUSTAKA	92
BAB 6 OKSIDIMETRI.....	93
6.1 Tujuan Pembelajaran	93
6.2 Pendahuluan	93
6.3 Berbagai Jenis Oksidimetri.....	95
6.4 Prinsip Kerja Titrasi Redoks.....	100
6.5 Indikator Titrasi Redoks	100
6.6 Latihan.....	102
6.7 Tugas.....	102
6.8 Rangkuman.....	102
DAFTAR PUSTAKA	104
BAB 7 ARGENTOMETRI.....	105
7.1 Tujuan Pembelajaran	105
7.2 Pendahuluan	105
7.3 Kurva Titrasi Argentometri	107
7.4 Penentuan Titik Akhir Titrasi Argentometri.....	115
7.5 Faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi.....	116
7.6 Penerapan Titrasi Argentometri.....	130
7.7 Latihan.....	135

7.8 Tugas.....	137
7.9 Rangkuman.....	138
DAFTAR PUSTAKA.....	140
BAB 8 TITRASI PEMBENTUKAN KOMPLEKS	
(KOMPLEKSOMETRI)	141
8.1 Tujuan Pembelajaran	141
8.2 Pendahuluan	141
8.3 Kestabilan Kompleks	143
8.4 Titrasi yang melibatkan ligan monodentat.....	143
8.5 Titrasi dengan ligan polidentat	146
8.6 Kurva Titrasi Kompleksometri.....	149
8.7 Indikator Titrasi Kompleksometri	150
8.8 Teknik dan Kegunaan titrasi dengan EDTA.....	153
8.9 Latihan.....	156
8.10 Tugas	157
8.11 Rangkuman	157
DAFTAR PUSTAKA.....	159
BAB 9 PERALATAN DAN METODE ANALISIS KIMIA	161
9.1 Tujuan Pembelajaran	161
9.2 Peralatan Utama Analisa Kuantitatif.....	161
9.2 Peralatan Pendukung lainnya dalam Analisis Kimia	174
9.3 Bahan Kimia Yang digunakan dalam Analisis Kimia dan Sifat-sifatnya.....	179
9.4 Latihan.....	183
9.5 Tugas.....	184
9.6 Rangkuman.....	184
DAFTAR PUSTAKA.....	186

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. 1. Titrasi Argentometri	10
Gambar 1. 2. Alat untuk metode titrasi	12
Gambar 1. 3. Cara membaca skala buret.....	14
Gambar 2. 1. Hubungan kesetimbangan produk lebih besar dari reaktan.....	35
Gambar 2. 2. Hubungan kesetimbangan produk lebih lebih dari reaktan.....	36
Gambar 2. 3. Hubungan kesetimbangan produk sama dengan reaktan.....	36
Gambar 5. 1. Rangkaian Titrasi.....	84
Gambar 7. 1. Titrasi Argentometri	106
Gambar 7. 2. Kurva Titrasi 50,00 mL NaI 0,0050 M dengan AgNO_3 0,1000 M.....	112
Gambar 7. 3. Kurva titrasi 50,00 mL campuran I^- 0,0500 M dan CT 0,0800 M dengan AgNO_3 0,1000 M	115
Gambar 7. 4. Proses pembentukan endapan selama proses titrasi dengan Metode Mohr	120
Gambar 7. 5. Proses pembentukan endapan selama proses titrasi dengan Metode Volhard.....	123
Gambar 7. 6. (a) AgCl yang terendapkan karena ada kelebihan Cl^- ; (b) AgCl yang terendapkan dengan adanya kelebihan Ag^+	127
Gambar 8. 1. (a) struktur EDTA (b) kompleks M-EDTA dengan enam bilangan koordinasi (M: logam)	142
Gambar 8. 2. Kurva titrasi kompleksometri untuk 50 mL M^{2+} 0,05 M dengan EDTA 0,05 M pada pH tertentu.....	150
Gambar 8. 3. Reaksi kation bervalensi 2 (M^{2+}) dengan Eriochrome Black T (EBT). Terjadi perubahan warna dari biru (EBT) menjadi merah anggur (kompleks M-EBT).....	151
Gambar 9. 1. Buret.....	163
Gambar 9. 2. Pipet volume.....	165
Gambar 9. 3. Labu ukur.....	166
Gambar 9. 4. Neraca ayun.....	167

Gambar 9. 5. Penanganan endapan dalam krus.....	168
Gambar 9. 6. Dekikator	169
Gambar 9. 7. Gelas kimia	169
Gambar 9. 8. Gelas ukur	170
Gambar 9. 9. Labu ukur	170
Gambar 9. 10. Labu Erlenmeyer	171
Gambar 9. 11. Corong	171
Gambar 9. 12. Tabung reaksi.....	172
Gambar 9. 13. Pipet tetes.....	172
Gambar 9. 14. Kolom Kromatografi	173
Gambar 9. 15. Tabung U dengan pipa samping	174
Gambar 9. 16. Cawan Porselin	174
Gambar 9. 17. Pinggan uap porselin.....	175
Gambar 9. 18. Lumpung dan Alu	175
Gambar 9. 19. Penjepit tabung reaksi	176
Gambar 9. 20. Tang besi.....	176
Gambar 9. 21. Klem serba guna.....	176
Gambar 9. 22. Cincin besi bertangkai	177
Gambar 9. 23. Kasa asbes	177
Gambar 9. 24. Kaki tiga.....	178
Gambar 9. 25. Pelat tetes porselin.....	178

DAFTAR TABEL

Tabel 1. 1. Kapasitas dan Rentang titrasi buret	12
Tabel 4. 1. Hasil kali kelarutan garam logam alkali tanah	71
Tabel 5. 1. Indikator Asam Basa	89
Tabel 6. 1. Potensial Transisi Beberapa Indikator Redoks	101
Tabel 7. 1. Beberapa indikator adsorpsi	128
Tabel 7. 2. penetapan dengan titrasi pengendapan.....	129
Tabel 8. 1. Konstanta pembentukan kompleks EDTA dengan berbagai logam pada suhu 20 °C, konsentrasi ion 0,1M.	149
Tabel 8. 2. Beberapa contoh indikator metalokromik.....	151
Tabel 9. 1. Cara mencatat volume titrasi	164
Tabel 9. 2. Beberapa metode analisis beserta spesifikasinya.....	182

BAB 1

KONSEP DASAR KIMIA ANALISIS

Oleh Agus Suprijono

1.1 Tujuan Pembelajaran

Pembelajaran Kimia Analisis ini bertujuan untuk memberikan pengetahuan dan pemahaman kepada mahasiswa mengenai analisis kimia baik secara kualitatif maupun kuantitatif meliputi :

- Hakikat ilmu kimia analisis kualitatif dan kuantitatif
- Penerapan metode analisis kualitatif dan kuantitatif
- Identifikasi, dan karakterisasi zat yang dianalisis.
- Pemisahan komponen tertentu dari berbagai campuran zat kimia
- Dapat melakukan perhitungan untuk mengetahui jenis dan kadarnya.

1.2 Pengertian Kimia Analisis

1.2.1 Kimia Analisis

Kimia analisis (*analytical chemistry*) merupakan salah satu bagian dari ilmu kimia yang terkait dengan pengetahuan dengan mempelajari cara-cara yang digunakan untuk menentukan komponen, bagian-bagian (komposisi) zat, struktur zat atau persenyawaan kimia atau campuran dari persenyawaan kimia (materi).

Kimia analisis juga terkait dengan pengembangan metode analisis baik yang sudah ada maupun digunakan untuk merancang suatu metode baru guna dapat

menghitung dan mempelajari fenomena-fenomena kimia. Selain itu, kimia analisis juga mengembangkan metode-metode analisis untuk memperluas cakupan sampel yang dapat dianalisis sehingga dapat diterapkan untuk sampel-sampel yang lebih kompleks, konsentrasi yang lebih kecil, dan atau waktu analisis yang lebih singkat. Dengan kata lain, kimia analitik mencakup penemuan dan penerapan konsep, prinsip dan strategi untuk menentukan karakteristik suatu spesi dan sistem kimia.

Secara umum, kimia analitik didefinisikan sebagai cabang ilmu kimia yang mempelajari karakterisasi bahan, baik komposisinya secara kualitatif (identifikasi komponennya) maupun jumlahnya secara kuantitatif (penentuan kadarnya). Pengetahuan tersebut selanjutnya digunakan untuk mempelajari, mengontrol atau memprediksi karakteristik dari sistem material yang dipelajari.

1.2.2 Penggolongan Kimia Analisis

Pada dasarnya konsep analisis kimia dapat dibagi menjadi 2 bagian :

- 1) Analisis Kualitatif yaitu analisis kimia yang berhubungan dengan identifikasi suatu unsur-unsur, gugusan, atom-atom dan molekul apa yang terdapat dalam zat **yang belum diketahui** (apa yang terdapat dalam zat/bahan). (What is present?)
- 2) Analisis Kuantitatif yaitu analisis kimia yang menyangkut penentuan jumlah atau perbandingan dari unsur-unsur, gugusan, atom-atom dan molekul dari zat tertentu yang ada dalam suatu sampel (contoh) **yang sudah diketahui**. (How Much ?)

Analisis kualitatif, perlu dilakukan terlebih dahulu dibandingkan analisis kuantitatif terutama bila sampel yang akan diperiksa sama sekali belum diketahui senyawa apa yang terdapat di dalamnya. Setelah melakukan analisis kualitatif dan diketahui komponen apa atau pengotor apa dalam sampel tertentu, maka dilakukan analisis kuantitatif, hal ini diperlukan agar diperoleh informasi mengenai berapa banyaknya masing-masing komponen atau pengotor tersebut.

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

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

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

- 1) Analisis Makro dengan jumlah sampel $\geq 0,1$ gram
- 2) Analisis Semi Mikro dengan jumlah sampel $0,01 - 0,1$ gram
- 3) Analisis Mikro dengan jumlah sampel $\leq 0,01$ gram
- 4) Analisis Ultra Mikro dengan jumlah sampel $\leq 0,001$ gram

Selain itu zat yang ditetapkan merupakan konstituen utama, konstituen kecil atau konstituen renik. Jadi dapat merupakan sebagian besar atau sebagian kecil dari sampel yang dianalisis.

- 1) Analisis konstituen utama (Major), apabila konstituen yang ditetapkan dalam analisis kadarnya lebih besar dari 1 %.
- 2) Analisis konstituen kecil (Minor), apabila kadarnya antara 0,01–1 %
- 3) 3, Analisis konstituen renik (trace), apabila kadarnya kurang dari 0,01 %

1.2.3 Metode Analisis Kualitatif

Salah satu pekerjaan dalam kimia analisis adalah mengidentifikasi kandungan atau komposisi sampel atau zat yang akan dianalisis. Pada dasarnya, sebelum suatu bahan dianalisis secara kuantitatif, perlu dilakukan terlebih dahulu analisis kualitatif yaitu suatu analisis untuk menentukan komponen-komponen yang terdapat dalam suatu sampel. Analisis kualitatif dilakukan terutama bila sampel yang akan diperiksa sama sekali belum diketahui sebelumnya. Setelah melakukan analisis kualitatif maka diketahui komponen apa atau pengotor apa dalam sampel tersebut.

Cara analisis kualitatif memiliki 2 aspek penting, yaitu pemisahan dan identifikasi. Aspek-aspek tersebut didasarkan sifat kelarutan, keasaman, pembentukan senyawa kompleks, oksidasi reduksi, sifat penguapan dan ekstraksi. Sifat-sifat ini merupakan sifat periodik yang menunjukkan kecenderungan dalam kelarutan suatu zat dalam pelarut klorida, sulfida, hidroksida, karbonat sulfat dan garam-garam lainnya dari logam. Data kualitatif yang dihasilkan adalah terbentuknya endapan, terjadinya perubahan warna, timbulnya gas, maupun data non numerik

lainnya. Umumnya hasil dari analisis kualitatif hanya dapat diperoleh indikasi kasar dari komponen suatu analit dalam sampel.

Analisis kualitatif, sebagai suatu bagian dalam kimia analisis, memiliki tujuan utama untuk mengidentifikasi senyawa dalam suatu sampel. Metode kimia analisis mengandalkan sifat-sifat fisik dan kimia dari senyawa tersebut.

Analisis konvensional (klasik) didasarkan pada interaksi antara materi dengan materi. Cara-cara konvensional ini telah dikenal sejak awal perkembangan ilmu kimia analisis. Cara ini biasanya dilakukan melalui reaksi-reaksi kimia yang stoikiometrik dengan menggunakan peralatan yang sederhana. Dalam proses analisis kualitatif, berbagai metode digunakan untuk memperoleh informasi mengenai sampel, seperti uji warna, uji nyala, uji presipitasi, dan uji reaksi. Metode-metode ini membantu dalam mengungkap karakteristik unik dari setiap senyawa yang ada dalam sampel. Salah satu ciri khas dari analisis kualitatif adalah penggunaan reaksi kimia yang khusus sebagai reaksi yang spesifik dari suatu senyawa tersebut sehingga dapat mempertegas identifikasi unsur atau senyawa tertentu dalam sampel.

Banyak tahap-tahap awal kimia analitik dimulai dengan uji kimia sederhana untuk mengidentifikasi keberadaan ion-ion anorganik dan gugus fungsi organik. Proses ini melibatkan tahapan-tahapan pengujian keberadaan senyawa yang diarahkan untuk mendapatkan hasil yang jelas dan dapat diinterpretasikan dengan mudah. Seiring hal tersebut, analisis kualitatif memerlukan pemahaman mendalam tentang sifat-sifat kimia senyawa yang mungkin ada dalam sampel.

Suatu contoh praktis dari analisis kualitatif adalah pengujian keberadaan klorida dalam sampel air menggunakan uji perak nitrat. Dalam metode ini, adanya ion klorida (Cl^-) diindikasikan oleh pembentukan endapan putih menggumpal perak klorida (AgCl) ketika larutan perak nitrat (AgNO_3) ditambahkan ke dalam sampel yang mengandung ion klorida. (Cl^-) Atau adanya ion sulfat (SO_4^{2-}) dalam sampel dan terjadi endapan putih (BaSO_4) ketika di dalam sampel tersebut ditambahkan Barium Klorida (BaCl_2). Terbentuknya endapan perak klorida (AgCl) ataupun barium sulfat (BaSO_4) tersebut menunjukkan adanya senyawa-senyawa yang tidak mudah larut (*insoluble substance*).

Contoh analisis kualitatif senyawa organik misalnya terbentuknya cermin perak Ketika suatu golongan aldehid direaksikan dengan reagen Tollen's. Demikian juga reaksi Lukas dapat digunakan untuk membedakan antara alkohol primer, sekunder dan tersier. Lebih spesifik lagi apabila dilakukan analisis gugus fungsi pada senyawa-senyawa organik baik secara konvensional maupun menggunakan instrument yang lebih modern, seperti spektrofotometer IR. Analisis kualitatif semacam ini memberikan informasi yang spesifik dan terukur secara mutlak tentang jenis senyawa yang ada dalam sampel tanpa zat rujukan (*reference substance*). Melalui analisis kualitatif, pemahaman mendalam tentang komposisi senyawa dalam suatu sampel dapat dicapai dengan cara yang sistematis dan terarah. Meskipun analisis ini memerlukan waktu dan ketelitian yang tinggi, hasilnya memberikan kejelasan tentang keberadaan dan jenis senyawa dalam sampel secara jelas dan akurat. Dengan demikian, analisis kualitatif tidak hanya memberikan informasi mengenai identifikasi senyawa, tetapi juga memberikan dasar bagi pengembangan analisis lebih lanjut dalam kerangka kimia analisis secara menyeluruh.

Analisis kimia sederhana (konvensional) sampai saat ini masih dipelajari dan digunakan karena aspek kepraktisan dan pertimbangan ekonomi walaupun saat ini telah banyak ditemukan dan digunakan metode-metode analisis kualitatif yang lebih maju, seperti spektroskopi infra merah, resonansi magnetik inti (NMR), dan spektrometri massa yang menggunakan peralatan yang lebih maju disebut dengan analisis modern atau instrumental. Selain itu, mempelajari metode-metode sederhana ini dapat juga digunakan sebagai dasar untuk memahami, mengembangkan, dan menciptakan metode-metode analisis yang lebih maju..

Analisis instrumental umumnya didasarkan pada interaksi antara materi dengan energi. Energi yang digunakan biasanya berupa radiasi elektromagnetik atau energi listrik. Cara ini berkembang seiring dengan perkembangan teknologi otomatisasi dan komputer. Pengukuran pada analisis instrumental umumnya menggunakan besaran-besaran fisika dalam penentuan jumlah atau komponen zat yang dianalisis, atau disebut juga sebagai cara non-stoikiometrik.

1.2.4 Metode Analisis Kuantitatif

Metode analisis kuantitatif ini melibatkan proses kimia berupa volumetri/titrimetri dan gravimetri sedangkan proses fisika proses fisika menggunakan prinsip interaksi materi dan energi pada proses pengukurannya. Metode ini umumnya menggunakan peralatan modern seperti polarimeter, spektrofotometer, sehingga sering dikenal sebagai analisis instrument. Analisis kuantitatif bertujuan untuk mengetahui kuantitas dari setiap komponen yang menyusun analit. Analisis kuantitatif menghasilkan data numerik yang memiliki satuan tertentu. Data hasil analisis kuantitatif umumnya dinyatakan dalam satuan volume, satuan berat maupun satuan konsentrasi dengan menggunakan metode analisis tertentu.

Analisis kuantitatif menetapkan tujuannya pada pengukuran kuantitas senyawa dalam suatu sampel. Metode-metode kuantitatif seperti titrasi, spektrofotometri, kromatografi, dan elektrokimia digunakan untuk mendapatkan data yang akurat dan berbobot. Dalam proses analisis ini, kuantitas senyawa dalam sampel dihitung dengan mengacu pada standar tertentu, memungkinkan penentuan kadar secara tepat.

Beberapa teknik analisis kuantitatif diklasifikasikan atas dasar :

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

Analisis kimia kuantitatif yang klasik berupa analisis gravimetri dan titrimetri. Dalam analisis gravimetri, zat yang akan ditentukan diubah terlebih dahulu dalam bentuk endapan yang sukar larut selanjutnya dipisahkan dan ditimbang. Sedangkan analisis titrimetri yang sering disebut analisis volumetri, zat yang akan ditentukan dibiarkan bereaksi dengan suatu pereaksi yang diketahui sebagai larutan standar (baku). Kemudian volume larutan standar tersebut yang diperlukan untuk bereaksi sempurna harus diukur volumenya untuk memperoleh kadar suatu analit.

Pada metode secara volumetri/titrimetri terdiri dari beberapa metode antara lain

1. Titrasi asam basa (asidi-alkalimetri)

Titrasi ini berdasarkan reaksi penetralan dimana asam dinetralkan dengan basa atau sebaliknya basa dinetralkan dengan asam. Disebut titrasi asidimetri

apabila suatu sampel yang bersifat basa dititrasi oleh titran asam, dan disebut sebagai suatu metode alkalimetri apabila suatu sampel yang bersifat asam dititrasi oleh titran yang bersifat basa.

2. Titrasi pembentukan senyawa kompleks/khelat (Kompleksometri/Khelatometri)

Titration ini digunakan khusus untuk analisis logam, dimana logam tersebut akan direaksikan dengan suatu komplekson (Na_2EDTA atau EDTA/Ethylen Diamine Tetra Acetat) untuk menghasilkan suatu senyawa kompleks/khelat

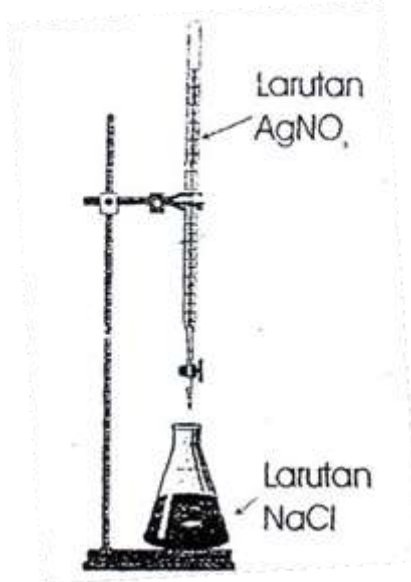
3. Titrasi terbentuknya endapan/presipitasi (Argentometri)

Pada metode ini didasarkan pada terbentuknya suatu endapan, metode ini lebih ditujukan pada penetapan kadar golongan halogen atau senyawa yang mengandung halogen (Cl_2 , Br_2 , I_2 dan F_2) yang dititrasi dengan larutan perak nitrat (AgNO_3). Metode Argentometri terdapat 4 metode antara lain:

- a. Argentometri Mohr $\rightarrow$ disebut juga metode pengendapan bertingkat, menggunakan indikator K_2CrO_4 5% karena pada metode ini terjadi 2 kali pengendapan yaitu endapan putih dan endapan merah bata
- b. Argentometri Volhard $\rightarrow$ pada metode menggunakan indikator besi (Fe), pada metode ini dihasilkan endapan putih dan terbentuknya larutan yang berwarna merah darah
- c. Argentometri Fajan's $\rightarrow$ pada metode ini menggunakan indikator adsorpsi methyl orange atau bisa juga fluorescein dimana endapan perak halida (AgX) yang terbentuk akan diserap (adsorpsi) oleh indikator adsorpsi, titik akhir titrasi ditandai dengan terjadinya perubahan

warna indikator yang menyerap endapan perak halide (AgX)

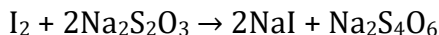
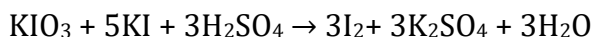
- d. Argentometri Liebig-Deniges → untuk menentukan kadar ion sianida (CN^-) yang dititrasi dengan perak nitrat menggunakan indikator Kalium Iodida (KI), dimana titik akhir ditandai dengan terbentuknya endapan perak iodide (AgI) ditandai dengan kekeruhan.



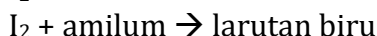
Gambar 1. 1. Titrasi Argentometri

4. Titrasi berdasarkan reaksi oksidasi reduksi (Redoks/Oksidimetri)
- a. Iodo-Iodimetri

Metode Iodometri merupakan metode titrasi yang tidak langsung karena I_2 harus dihasilkan terlebih dahulu dari oksidasi iodide, baru kemudian I_2 yang dihasilkan akan direaksikan dengan larutan natrium tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) menggunakan indikator amilum.



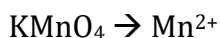
Metode Iodimetri disebut sebagai titrasi langsung karena I_2 bereaksi langsung dengan analit untuk terjadi reaksi redoks



b. Permanganometri

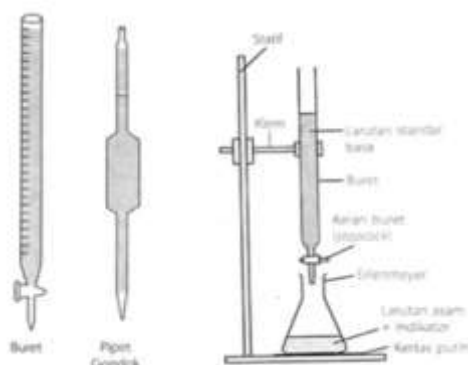
Metode ini menggunakan KMnO_4 sebagai titran dan tanpa menggunakan indikator karena KMnO_4 yang berwarna ungu bisa bertindak sebagai indikator (autoindicator)

KMnO_4 sebagai oksidator kuat akan mengoksidasi analit, dan KMnO_4 sendiri yang berwarna ungu akan tereduksi menjadi Mn^{2+} yang tidak berwarna, akan tetapi titik akhir ditandai dengan terbentuknya warna pink/rosa



(ungu) (tidak berwarna)

Pada metode titrasi menggunakan alat yang disebut buret, pipet volume (gondok), Erlenmeyer, statif dan klem.



Gambar 1. 2. Alat untuk metode titrasi

Buret berdasarkan Farmakope Indonesia edisi 3 mensyaratkan bahwa kapasitas buret yang digunakan untuk titrasi volumenya memiliki rentang 30-100% dari kapasitas buret

Tabel 1. 1. Kapasitas dan Rentang titrasi buret

No	Kapasitas buret	Rentang buret
1	10,0 mL	3,000-10,000
2	25,0 mL	7,50 – 25,00
3	50,0 mL	15,00 – 50,00

Artinya :

1. Jika dipakai buret volume 10,0 mL mala titrasi yang memenuhi syarat jika rentang volume 3.000-10.000
2. Jika dipakai buret volume 25,0 mL mala titrasi yang memenuhi syarat jika rentang volume 7.50-25.00
3. Jika dipakai buret volume 50,0 mL mala titrasi yang memenuhi syarat jika rentang volume 15.00-50.00

Jika dalam titrasi tidak memenuhi persyaratan tersebut maka dapat dilakukan hal-hal di bawah ini, antara lain:

1. Menambah jumlah sampel
2. Melakukan pengenceran sampel atau titran
3. Mengganti buret yang lebih kecil

Disamping itu dalam melakukan titrasi harus dilakukan berulang baik dengan cara repetisi maupun replikasi minimal 3x. Hasil titrasi didapatkan volume titran dengan selisih antara volume titran yang satu dengan yang lain tidak boleh lebih dari 0.10 mL, Apabila didapatkan selisih lebih dari 0.10 mL maka harus dilakukan titrasi lagi supaya hasilnya presisi.

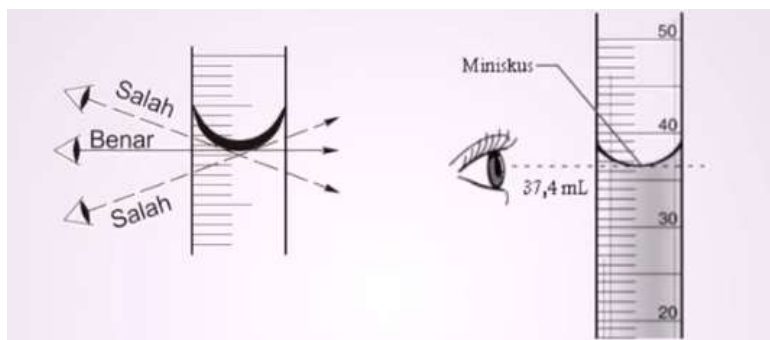
Cara Membaca Skala Buret

Ukuran buret adalah mulai 10 mL dengan skala 0,01 ml, 25 ml, dan 50 ml dengan skala 0,5 ml. Buret terdiri dari tiga jenis, yakni.

- Buret biasa, yaitu pengukurannya dapat memakai meniskus atas maupun meniskus bawah.
- Buret shelbach, yakni buret yang pengukurannya bisa memakai meniskus atas maupun bawah.
- Buret Coklat, yaitu buret yang memakai meniskus bawah.

Meniskus merupakan garis lengkung dari permukaan cairan yang dikarenakan gaya kohesi atau adesi zat cair di alat ukur. Meniskus terdiri dari meniskus atas dan meniskus bawah. Cara membaca meniskus pada alat ukur, yaitu.

- Pada larutan yang tak berwarna, pembacaan meniskus yang berlaku ialah meniskus bawah.
- Pada larutan yang bening, pembacaan meniskus yang berlaku ialah meniskus bawah.
- Pada larutan yang pekat, pembacaan meniskus yang berlaku adalah meniskus atas.



Gambar 1. 3. Cara membaca skala buret

Analisis kimia kuantitatif yang modern dengan menentukan berdasarkan interaksi energi dan materi (sampel) yang sudah diketahui susunan/komposisi unsur, gugus fungsi, ion dari hasil analisis kualitatif. Analisis kimia kuantitatif instrumental tersebut antara lain

1. Spektrofotometri UV-Vis
2. Densitometri
3. KCKT (Kromatografi Cair Kimerja Tinggi)/HPLC
4. Kromatografi Gas (GC)
5. AAS (Atomic Absorbance Spectrophotometry)

Analisis ini dilakukan untuk menentukan banyaknya komponen yang terdapat dalam suatu sampel/bahan. Komponen ini dapat berupa unsur, ion, gugus fungsi atau senyawa setelah diketahui komponen-komponen yang terdapat dalam suatu sampel melalui analisis kualitatif, selanjutnya untuk mengetahui ada berapa banyak masing-masing komponen di dalam sampel tersebut, dilakukan analisis kuantitatif.

Penerapan analisis kuantitatif dapat diilustrasikan melalui contoh pengukuran kadar glukosa dalam darah menggunakan metode spektrofotometri. Dalam metode ini, kuantitas glukosa diukur dengan memanfaatkan absorbansi

cahaya pada panjang gelombang tertentu. Hasil pengukuran ini memberikan informasi kuantitatif yang signifikan mengenai jumlah glukosa dalam darah, memberikan kontribusi besar pada pemantauan kesehatan dan diagnosis penyakit terkait glukosa. Dengan demikian, analisis kuantitatif dalam kimia analisis tidak hanya memberikan angka-angka hasil, tetapi juga memberikan landasan penting untuk pemahaman yang lebih mendalam dalam berbagai konteks aplikatif.

1.2.5 Aplikasi Kimia Analisis

Kimia analisis sebagai bagian utama dalam ilmu kimia, memegang peranan kunci dalam berbagai bidang. antara lain ilmu pengetahuan, kedokteran, farmasi, biologi, pertanian, geologi, mineralogi, lingkungan, Kesehatan Masyarakat dan Perindustrian, maupun dalam kehidupan praktis sehari-hari atau di masyarakat.

Dalam bidang kedokteran, kimia analisis digunakan untuk diagnosis penyakit dan pemantauan kesehatan pasien misalnya pengukuran kadar glukosa, asam urat, kolesterol, pemeriksaan urin selain itu kimia analisis juga diperlukan untuk menentukan kandungan unsur atau senyawa dalam sampel darah, air seni, cairan tubuh dan sebagainya. Analisis urine atlet untuk mengetahui ada tidaknya zat-zat penambah stamina atau tes narkoba untuk mengetahui seseorang mengkonsumsi zat adiktif atau tidak.

- Di bidang farmasi, kimia analisis berperan identifikasi senyawa obat, penetapan kadar bahan obat, kadar obat, penemuan obat-obat baru.
- Di bidang biologi (Biokimia) sangat berperan dalam proses metabolisme dan reaksi-reaksi enzimatik, analisis genetika (DNA/RNA), analisis mutasi.
- Di bidang geologi dan mineral untuk mempelajari komposisi batuan mineral, usia batuan, pertambangan,

minyak bumi, pencarian sumber daya alam (air dan tanah)

- Di bidang pertanian, Dalam bidang pertanian, misalnya selalu diinginkan perolehan hasil panen yang maksimal, oleh karena itu diperlukan analisis komposisi tanah sehingga dapat memilih pupuk apa yang harus digunakan.
- Di bidang lingkungan, kimia analisis membantu mengidentifikasi polutan dan memonitor kualitas air dan udara. Banyak proses industri yang menghasilkan polutan sehingga menimbulkan masalah kesehatan. Analisis kualitatif dari sampel udara, air dan tanah perlu dilakukan untuk menetapkan tingkat polusi.
- Di bidang Kesehatan Masyarakat untuk mendiagnosis penyakit, keamanan makanan dan obat-obatan, deteksi kontaminan dalam makanan dan obat-obatan, Kesehatan lingkungan, sanitasi, pengembangan alat medis.
- Di rumah sakit, analisis kimia secara luas digunakan untuk membantu mendiagnosis suatu penyakit dan memonitor kondisi pasien. Untuk menjamin terpeliharanya kesehatan masyarakat maka dilakukan analisis berbagai bahan makanan, minuman, obat-obatan dan bahan kosmetik.
- Sementara itu, dalam bidang industri menggunakan kimia analisis untuk mengontrol kualitas produk dan memastikan kesesuaian terhadap standar. (industri kimia, industri farmasi, industri makanan dan kosmetik) diperlukan pemeriksaan kualitas (quality control) yang terus menerus. Pemeriksaan kualitas hasil produksi dilakukan berdasarkan analisis kimia baik analisis kualitatif maupun analisis kuantitatif.

Contoh analisis kuantitatif adalah analisis kadar gula dalam darah, analisis kadar polutan dalam suatu perairan atau analisis kandungan suatu zat aktif dalam obat. Banyak

analisis dalam bidang farmasi, forensik, lingkungan, dan laboratorium industri melibatkan analisis kuantitatif untuk menentukan konsentrasi suatu spesi dalam sampel yang kompleks. Dengan kontribusinya yang signifikan dalam berbagai sektor, kimia analitik membuktikan diri sebagai cabang ilmu yang tidak hanya berfokus pada analisis senyawa, tetapi juga memberikan dampak positif terhadap masyarakat dan lingkungan.

1.3 Latihan

1. Jelaskan apa yang dimaksud dengan kimia analisis ?
2. Jelaskan perbedaan antara analisis kualitatif dengan analisis kuantitatif !
3. Jelaskan mengapa analisis kualitatif dilakukan lebih dahulu dibandingkan analisis kuantitatif
4. Jelaskan metode analisis kuantitatif titrimetric
5. Jelaskan bagaimana persyaratan buret dan apa yang harus dilakukan jika tidak memenuhi persyaratan

1.4 Tugas

1. Sebutkan penggolongan teknik analisa kualitatif dan kuantitatif !
2. Berikan contoh aplikasi kimia analisis dalam kehidupan masyarakat terutama dalam bidang farmasi, Kesehatan dan lingkungan

1.5 Rangkuman

Kimia analisis merupakan salah bagian dari ilmu kimia yang fokus mempelajari konsep, teori dan cara-cara melakukan analisis kimia terhadap suatu atom, unsur-unsur, gugusan atom, senyawa kimia dari suatu senyawa kimia atau persenyawaan kimia. Kimia analisis terdiri dari analisis

kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif yaitu analisis kimia yang berhubungan dengan identifikasi suatu zat atau bahan yang tidak diketahui, sedangkan analisis kuantitatif merupakan jenis analisis kimia yang menyangkut penentuan jumlah zat tertentu yang ada dalam suatu sampel (contoh). Analisis kualitatif harus dilakukan terlebih dahulu sebelum melakukan analisis kuantitatif

DAFTAR PUSTAKA

- Alauhdin, M. (2020). Buku Ajar: Kimia Analitik Dasar (Edisi 1). Semarang: UNNES Press.
- David, H. (2012). Modern Analytical Chemistry. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Harris, D. C. (2007). Quantitative Chemical Analysis (7th ed.). New York, USA: W.H. Freeman and Company.
- Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., & Denney, R. C. (1989). Quantitative Chemical Analysis (5th ed.). New York: John Wiley & Sons Inc.
- Lukum, A. (2022). Buku Ajar: Dasar-Dasar Kimia Analitik. Gorontalo: Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Gorontalo.
- Mustapa. (2024). Kimia Analisis Kualitatif (Cetakan 1). Tomohon: Tahta Media Grup.
- Rouessac, F., & Rouessac, A. (2007). Chemical Analysis: Modern Instrumentation Method and Techniques (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons Inc.

BAB 2

KESETIMBANGAN KIMIA DALAM LARUTAN

Oleh Agus Suprijono

2.1 Tujuan Pembelajaran

Setelah mempelajari materi dalam bab ini diharapkan mahasiswa mengetahui apa yang dimaksud dengan larutan dan jenis-jenis larutan, mampu menghitung konsentrasi larutan, dan mengetahui apa yang dimaksud dengan kesetimbangan kimia, jenis-jenis kesetimbangan kimia, factor-faktor yang mempengaruhi kesetimbangan kimia, mampu menetapkan dan menghitung tetapan kesetimbangan kimia (K_c) dan mengetahui tentang derajat disosiasi.

1. Mahasiswa dapat menjelaskan pengertian larutan
2. Mahasiswa mampu menghitung konsentrasi larutan.
3. Mahasiswa mampu membuat larutan.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan pengertian kesetimbangan kimia.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan factor-faktor yang mempengaruhi pergeseran kesetimbangan berdasarkan asas Le Chatelier.
6. Mahasiswa dapat menghitung tetapan kesetimbangan kimia.
7. Mahasiswa dapat menganalisis pengaruh perubahan suhu, konsentrasi, tekanan dan volume pada pergeseran kesetimbangan kimia.

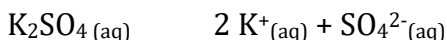
2.2 Larutan

2.2.1 Definisi Larutan

Larutan adalah campuran homogen dari dua atau lebih zat. Zat yang berada dalam jumlah lebih sedikit dalam larutan disebut zat terlarut (*solute*) dan zat yang berada dalam jumlah lebih banyak disebut pelarut (*solvent*). Dalam buku ini, sebagian besar pembahasan menyangkut larutan, di mana pelarutnya adalah air. Air merupakan pelarut universal (umum) maka jika tidak disebutkan lain yang dimaksud pelarut adalah air, sedangkan pelarut umum untuk senyawa organik adalah alcohol (etanol)

Kelarutan adalah banyaknya zat maksimal yang dapat larut dalam 1000 gram zat pelarut pada suhu tertentu. Contoh 100 gram air dapat melarutkan 36.5 gr NaCl pada suhu 20°C, atau dapat melarutkan 200 gr gula.

Larutan ada yang mampu menghantarkan Listrik dan ada pula yang tidak dapat menghantarkan Listrik oleh karena itu larutan berdasarkan kemampuan menghantarkan Listrik dibagi menjadi 2 yaitu larutan elektrolit dan non elektrolit. Larutan elektrolit mampu menghantarkan Listrik karena dalam larutan senyawa akan terurai atau terdisosiasi menjadi ion-ion penyusunnya sedangkan larutan non elektrolit tidak terdisosiasi. Hampir semua senyawa anorganik seperti asam, (HCl , H_2SO_4) basa (NaOH , KOH) maupun garamnya (NaCl , Na_2SO_4 , KCl , K_2SO_4) lebih mudah terdisosiasi menjadi ion-ion penyusunnya.



Larutan K_2SO_4 terurai/terdisosiasi menjadi ion-ionnya, hal inilah mengakibatkan larutan elektrolit mampu menghantarkan Listrik. Dari peruraian tersebut nampak jika konsentrasi semakin besar maka daya hantarnya juga

semakin besar. Besar kecilnya konsentrasi ion dalam larutan sangat tergantung pada kemampuan senyawa tersebut terurai menjadi ion-ionnya yang disebut sebagai derajat disosiasi (α) dengan nilai $\alpha = 0-1$. Ditinjau dari nilai derajat disosiasinya maka larutan elektrolit dibedakan 2 macam yaitu larutan elektrolit kuat ($\alpha \approx 1$) dan larutan elektrolit lemah ($\alpha < 1$. Mendekati 0).

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

2.2.2 Konsentrasi larutan

Konsentrasi menyatakan berapa banyak zat terlarut yang terkandung dalam larutan atau pelarut.

2.2.2.1 Molaritas

Mol (mol) adalah bilangan Avogadro partikel (atom, molekul, ion, atau apa pun),

$$\begin{aligned} \text{Mol} &= \text{mass (gram)} / \text{relative molecular mass (gr/mol)} \\ &= \text{berat (gram)} / \text{Berat molekul (gr/mol)} \end{aligned}$$

Contoh berapa mol 4 gram NaOH (BM = 23+16-1=40)

Jawab mol NaOH = 4 (gram)/40 (gram/mol) = 0,1 mol

Molaritas (M) adalah jumlah mol zat terlarut per liter larutan.

Konsentrasi kimia, dilambangkan dengan tanda kurung siku, biasanya dinyatakan dalam mol per liter (M). Jadi "[H⁺]" berarti "konsentrasi H⁺"

$$M = \frac{\text{gram}}{M_r} \times \frac{1000}{V(\text{mL})}$$

Molaritas = mol terlarut/L larutan

Contoh :

- (a) Air laut pada umumnya mengandung 2,925 g garam (natrium klorida, NaCl) per 100 mL (=100 x 10⁻³ L). Berapakah molaritasnya?

$$\text{Jawab} \quad M = \frac{2.925}{58.5} \times \frac{1000}{500} = 0.1000 \text{ M}$$

- (b) MgCl₂ memiliki konsentrasi 0,054 M di lautan. Berapa gram MgCl₂ (BM=95.21) yang terdapat dalam 250 mL air laut?

$$\begin{aligned} \text{Jawab} \quad M &= \frac{\text{gram}}{Mr} \times \frac{1000}{V(\text{mL})} \\ 0.054 &= \frac{\text{gram}}{95.21} \times \frac{1000}{250} \\ \text{Gram} &= (0.054 \times 95.21) / 4 \\ &= 1.285 \text{ gram} \end{aligned}$$

Untuk bentuk cairan/larutan maka menghitung konsentrasi molar dengan rumus

$$M = \frac{1000 \cdot \% \cdot s}{Mr}$$

Keterangan s adalah masa jenis

Contoh berapa molaritas HCl 37% jika diketahui masa jenis HCl adalah 1.18 gr/ml dan BM HCl adalah 36.5 g/mol

$$\text{Jawab : } M \text{ HCl} = \frac{1000 \cdot 37\% \cdot 1.18}{36.5} = 11.9616 \text{ M}$$

2.2.2.2 Normalitas (N)

Normalitas (N) adalah jumlah mol ekuivalen zat terlarut per liter larutan.

$$\begin{aligned} N &= \text{mol ekuivalen/liter larutan} \\ &= M \times \text{valensi} \end{aligned}$$

Contoh berapa Normalitas dari NaCl dan MgCl₂ seperti contoh di atas

$$\begin{aligned}\text{Jawab : } N \text{ NaCl} &= M \text{ NaCl} \times \text{valensi NaCl} \\ &= 0.1000 \times 1 = 0.1000 \text{ N}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}N \text{ MgCl}_2 &= M \text{ MgCl}_2 \times \text{valensi MgCl}_2 \\ &= 0.0540 \times 2 = 0.1080 \text{ N}\end{aligned}$$

2.2.2.3 Prosen

1. Prosen berat (masa) (% berat)
Merupakan gram zat terlarut tiap 100 gram larutan
5 gram NaCl dalam 100,0 gram larutan maka
% berat = 5 gram/100 gram larutan = 5%
2. Prosen volume (% volume)
Merupakan mL zat terlarut tiap 100 mL larutan
5 mL etanol dalam 100,0 mL larutan maka
% volume = 5 mL/100 mL larutan = 5%
3. Prosen berat/volume
Merupakan gram zat terlarut tiap 100 mL larutan
5 gram NaCl dalam 100,0 mL larutan maka
% berat/volume = 5 gram/100 mL larutan = 5%

2.2.3 Menyiapkan Larutan

Untuk menyiapkan larutan dengan molaritas yang diinginkan dari padatan atau cairan murni, kita menimbang massa reagen yang benar dan melarutkannya dalam beaker glass lebih dahulu sampai larut baru kemudian dimasukkan ke dalam labu takar sesuai dengan volume yang diinginkan.

Contoh : Tembaga (II) sulfat pentahidrat, CuSO₄·5H₂O, memiliki mol H₂O untuk setiap mol CuSO₄ dalam kristal padat. Berat molekul CuSO₄·5H₂O adalah 249,69 g/mol. CuSO₄ tanpa air dalam kristal memiliki rumus CuSO₄ dan disebut sebagai anhidron. Berapa gram CuSO₄·5H₂O yang

harus dilarutkan dalam volume 500,0 mL untuk menghasilkan 8,00 mM Cu^{2-}

Jawab :

Larutan 8,00 mM mengandung $8,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Kita memerlukan

$$8,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0,500 \text{ L} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Massa reagen adalah } (4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (249,69 \text{ g/mol}) = 0,999 \text{ g}$$

Prosedur pembuatan

Prosedurnya adalah timbang dengan seksama sebanyak 0,999 g padatan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lalu masukkan ke dalam beker glass dan tambahkan 100 mL aquades aduk sampai reagen larut, selanjutnya masukkan dalam labu ukur 500 mL, tambahkan, dengan air suling hingga tanda batas 500 mL dan gojok labu beberapa kali untuk memastikan pencampuran yang sempurna.

Pengenceran

Larutan encer dapat dibuat dari larutan pekat. Sejumlah volume larutan pekat dipindahkan ke labu takar baru dan diencerkan hingga mencapai volume akhir yang diinginkan. Jumlah mol reagen dalam V liter yang mengandung M mol per liter adalah hasil kali $M \cdot V = \text{mol/L} \cdot \text{L}$, jadi kita samakan jumlah mol dalam larutan pekat (pekat) dan encer (enc)

$$M_{\text{pkt}} \cdot V_{\text{pkt}} = M_{\text{enc}} \cdot V_{\text{enc}}$$

Contoh :

Molaritas HCl "pekat" yang dibeli untuk penggunaan laboratorium kira-kira 12,1 M. Berapa mililiter reagen ini yang harus diencerkan hingga 1000 mL untuk menghasilkan HCl 0,100 M?

Jawab :

Rumus pengenceran digunakan secara langsung untuk menghitung ini

$$M_{\text{pkt}} \cdot V_{\text{pkt}} = M_{\text{enc}} \cdot V_{\text{enc}}$$

$$(12,1 \text{ M}) \cdot (x \text{ mL}) = (0,100 \text{ M}) \cdot (1.000 \text{ mL})$$

$$x = 8,26 \text{ mL}$$

Untuk membuat HCl 0,100 M, kita harus mengencerkan 8,26 mL HCl pekat hingga mencapai 1000 mL. Konsentrasinya tidak akan tepat, karena pemakaian pipet ukur yang kurang teliti oleh karena itu harus digunakan pipet volume yang lebih teliti, bisa dipakai pipet volume 8 mL atau 9 mL sehingga dilakukan koreksi kadar sebagai berikut

$$M_{\text{pkt}} \cdot V_{\text{pkt}} = M_{\text{enc}} \cdot V_{\text{enc}}$$

$$(12,1 \text{ M}) \cdot (9 \text{ mL}) = (a \text{ M}) \cdot (1.000 \text{ mL})$$

$$a = 0.1089 \text{ M}$$

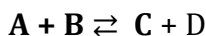
2.3 Kestimbangan Kimia

2.3.1 Definisi Kestimbangan Kimia

Kestimbangan Kimia didefinisikan sebagai keadaan sistem yang menunjukkan bahwa perubahan konsentrasi pereaksi dan produk reaksi tidak terlihat. Reaksi yang berlangsung sempurna dan reaksi kestimbangan dibedakan dengan tanda panah reaksi. Reaksi sempurna dinyatakan dengan tanda panah tunggal satu arah ($\rightarrow$), sedangkan reaksi kestimbangan dinyatakan dengan dua tanda panah dengan arah bolak-balik ($\rightleftharpoons$).

Reaksi kestimbangan adalah reaksi dengan laju reaksi dari kiri ke kanan sama dengan laju reaksi dari kanan ke kiri. Kestimbangan kimia adalah suatu kondisi ketika dua reaktan memiliki kecepatan reaksi untuk maju sama dengan reaksi laju untuk berbalik, sehingga konsentrasi reaktan itu tidak mengalami perubahan. Kestimbangan ini terjadi pada reaksi kimia reversibel atau reaksi yang bisa reaksi balik untuk

membentuk suatu reaktan. Reaksi reversibel itu dapat digambarkan dengan panah dua arah, seperti ini:



Pada keadaan setimbang terjadi jika kedua reaktan dan produk berada dalam konsentrasi yang tidak memiliki kecenderungan lebih lanjut untuk berubah seiring berjalannya waktu.

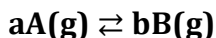
Saat awal proses reaksi setimbang (*reversible*), reaksi berlangsung menuju ke arah pembentukan produk. Segera setelah beberapa molekul produk terbentuk, kemudian proses reaksi balik mulai berlangsung yaitu pembentukan molekul reaktan dari molekul produk. Apabila reaksi maju dan reaksi balik mempunyai laju reaksi yang sama besar dan konsentrasi reaktan dan produk tidak lagi berubah seiring berjalannya waktu, maka tercapailah kesetimbangan kimia (*chemical equilibrium*).

Kesetimbangan kimia memiliki ciri-ciri, yaitu:

1. Terjadi pada reaksi kimia reversible (reaksi yang dapat berjalan dua arah atau bolak balik dan dalam ruang tertutup
2. Bersifat dinamis.
3. Reaksi terus terjadi, meskipun terlihat berhenti. Hal tersebut juga dikatakan tidak terjadi perubahan secara makroskopis tetapi terjadi perubahan mikroskopis.
4. Semua komponen tetap ada.
5. Reaksi mencapai kesetimbangan Ketika laju reaksi ke kanan sama dengan laju reaksi ke kiri (V_1 - V_2) sehingga perbandingan konsentrasi reaktan dan produk itu tetap

2.3.2 Persamaan Reaksi Kestimbangan Kimia

Jika suhu tetap gas A berada dalam kondisi setimbang dengan gas B, maka persamaan reaksinya dapat ditulis sebagai berikut:



Apabila **gas A dalam keadaan setimbang dengan gas B**, maka **kecepatan pembentukan gas B pasti sama dengan kecepatan pembentukan kembali gas A**.

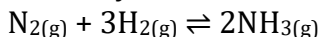
Artinya, tiap gas A berubah sebanyak a mol, maka B juga akan berubah sebanyak b mol. Perbandingan mol A dan mol B akan selalu tetap.

Parfum dalam botol akan menguap jika botol tersebut dalam kondisi terbuka, Senyawa dalam parfum akan menguap sehingga volumenya akan berkurang yang berakibat parfum tersebut akan habis. Hal ini tidak akan terjadi bilamana botol parfum tersebut dalam kondisi tertutup. Parfum dalam botol tertutup tidak akan menguap sehingga tidak berkurang jumlahnya dikarenakan uapnya tidak dapat keluar dari botol dan bila sudah jenuh uap parfum tersebut akan mengembun kembali. Parfum pada botol tertutup tersebut terjadi sistem kesetimbangan.

Peristiwa kesetimbangan juga dapat terjadi pada reaksi kimia yang tertutup.

Misalnya pada pembentukan gas amonia dari gas nitrogen dan gas hidrogen.

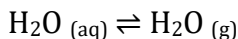
Reaksinya:



Pada akhir reaksi tersebut masih ada N_2 dan H_2 yang bercampur dengan produk amonia.

Dengan kata lain, reaksi pembentukan NH_3 tidak berlangsung habis. Reaksi di atas dapat dipahami dengan apa yang disebut kesetimbangan kimia.

Contoh lain



Air dalam wadah terbuka terlihat berkurang, sedangkan di dalam wadah tertutup tetap stabil. Pada suhu tertentu, air akan berubah wujud menjadi uap (proses penguapan). Uap tersebut kemudian dapat berubah kembali menjadi air (proses pengembunan). Di dalam wadah terbuka, uap yang keluar akan menyebabkan volume air berkurang. Namun, untuk wadah yang tertutup, uap tersebut akan mengembun dan kembali ke dalam wadah sehingga jumlah air di dalamnya tetap.

Dalam wadah tertutup, baik penguapan maupun pengembunan air terjadi. Jika kedua proses ini berlangsung pada kecepatan yang seimbang, sepertinya tidak ada perubahan yang terlihat, sehingga volume air cenderung tetap. Ini yang dinamakan kesetimbangan. Proses penguapan dan pengembunan akan terus berlangsung, sehingga disebut juga sebagai kesetimbangan dinamis.

2.3.3 Reaksi Kimia

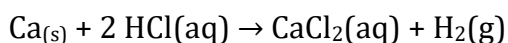
Reaksi kimia terjadi dengan tujuan menghasilkan produk yang bersifat irreversible, artinya tidak dapat kembali ke keadaan semula. Pada jenis reaksi ini, produk yang terbentuk tidak dapat diubah lagi menjadi pereaksi/reagen awal. Sebagai contoh, asap dan arang yang dihasilkan dari pembakaran kayu tidak bisa diubah kembali menjadi kayu. Begitu juga, besi yang sudah berkarat tidak bisa kembali menjadi besi murni. Di sisi lain, terdapat juga banyak reaksi yang bersifat reversible, yang memungkinkan untuk kembali ke keadaan sebelumnya. Contohnya, dalam paru-paru, oksigen mengikat hemoglobin (Hb) di dalam sel darah merah untuk membentuk oksihemoglobin. Saat sel

darah melewati jaringan tubuh, oksihemoglobin terurai kembali menjadi hemoglobin dan oksigen.

Reaksi Satu Arah dan Reaksi Bolak-Balik

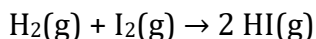
Hanya sejumlah kecil reaksi kimia yang terjadi dalam satu arah saja. Mayoritas adalah reaksi yang dapat berlangsung bolak-balik. Pada fase awal dari proses yang dapat reversibel, reaksi bergerak maju untuk menghasilkan produk. Setelah sejumlah molekul produk terbentuk, proses kebalikan mulai terjadi, yaitu membentuk molekul reaktan dari molekul produk. Jika laju reaksi maju sebanding dengan reaksi balik dan konsentrasi antara reaktan dan produk tetap konstan seiring berjalannya waktu, maka keseimbangan kimia tercapai. Berdasarkan prinsip stoikiometri, suatu zat yang terlibat dalam reaksi akan sepenuhnya terpakai jika rasio mol zat tersebut sesuai dengan rasio koefisiennya.

Contohnya adalah reaksi berikut.

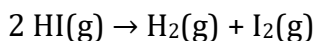


Dalam reaksi ini, apabila rasio mol Ca serta HCl yang terlibat adalah 1:2, maka Ca dan HCl akan sepenuhnya bereaksi. Jenis reaksi tersebut dikenal sebagai reaksi searah atau irreversible.

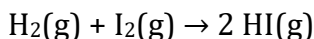
Dalam reaksi kimia, ada kalanya bahan reaktan tidak sepenuhnya bereaksi habis, meskipun zat yang direaksikan setara dalam perbandingan koefisiennya. Misalnya, dalam reaksi di bawah ini.



Pada reaksi itu, setelah campuran reaksi dibiarkan selama beberapa saat, terdapat campuran gas H_2 , gas I_2 , dan gas HI. Hal ini terjadi karena gas HI yang dihasilkan kembali terurai menjadi gas H_2 dan gas I_2 menurut reaksi berikut.



Sehingga reaksinya menjadi,



Dalam kondisi tersebut, reaksi berlangsung tidak hanya dari arah kiri ke kanan, tetapi juga dari kanan ke kiri. Proses yang terjadi dari arah kiri ke kanan dan dari kanan ke kiri dikenal sebagai reaksi bolak-balik atau reversible. Ketika laju reaksi menuju kiri sebanding dengan laju reaksi ke kanan, maka keadaan kesetimbangan tercapai.

Reaksi Satu Arah (*Irreversible*)

Pada peristiwa reaksi satu arah, zat-zat hasil reaksi tidak dapat bereaksi kembali membentuk zat pereaksi. Ciri-ciri reaksi satu arah adalah sebagai berikut

- Reaksi ditulis dengan satu anak panah ($\rightarrow$).
- Reaksi berlangsung satu arah dari kiri ke kanan.
- Zat hasil reaksi tidak dapat dikembalikan seperti zat mula-mula.
- Reaksi baru berhenti apabila salah satu atau semua reaktan habis.

Umumnya reaksi kimia berlangsung ke arah pembentukan produk reaksi yang berlangsung secara irreversible (tidak dapat balik).

Reaksi Bolak-Balik (*Reversible*)

Di sisi lain, banyak pula reaksi kimia yang berlangsung reversible (dapat balik). Keadaan dimana reaksi berlangsung terus-menerus dan kecepatan membentuk zat produk sama dengan kecepatan menguraikan zat pereaksi disebut kesetimbangan dinamik. Reaksi kimia yang dapat balik (zat-zat produk dapat kembali menjadi zat-zat semula) disebut reaksi reversibel.

Ciri-ciri kesetimbangan dinamis adalah:

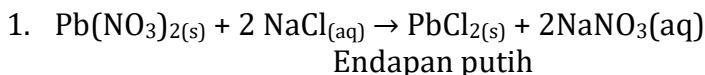
- 1) Reaksi berlangsung terus-menerus dengan arah yang berlawanan.
- 2) Terjadi pada ruang tertutup, suhu, dan tekanan tetap.
- 3) Kecepatan reaksi ke arah produk (hasil reaksi) sama dengan kecepatan reaksi ke arah reaktan (zat-zat pereaksi). Tidak terjadi perubahan makroskopis, yaitu perubahan yang dapat dilihat, tetapi terjadi perubahan mikroskopis, yaitu perubahan tingkat partikel (tidak dapat dilihat).
- 4) Setiap komponen tetap ada.

Pada reaksi dua arah, zat-zat hasil reaksi tidak dapat bereaksi kembali membentuk zat pereaksi. Reaksi kesetimbangan dinamis dapat terjadi bila reaksi yang terjadi merupakan reaksi bolak-balik.

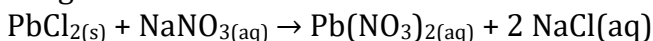
Ciri-ciri reaksi bolak-balik adalah sebagai berikut.

1. Reaksi ditulis dengan dua anak panah yang berlawanan ($\rightleftharpoons$).
2. Reaksi berlangsung dari dua arah, yaitu dari kiri ke kanan dan dari kanan ke kiri.
3. Zat hasil reaksi dapat dikembalikan seperti zat mula-mula.
4. Reaksi tidak pernah berhenti karena komponen zat tidak pernah habis.

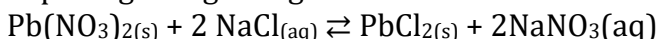
Contoh:

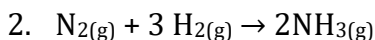


Endapan PbCl_2 yang terbentuk dapat direaksikan dengan cara menambahkan larutan NaCl berlebih.

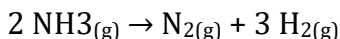


Dalam penulisan reaksi bolak-balik, kedua reaksi dapat digabung sebagai berikut.

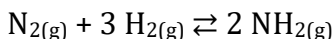




Pada awal reaksi, gas N_2 dan gas H_2 membentuk gas NH_3 , tetapi ternyata gas NH_3 yang terbentuk dapat terurai kembali menjadi gas N_2 dan gas H_2 , sehingga reaksi tersebut berbalik sebagai berikut.



Kedua reaksi tersebut dapat ditulis sebagai berikut.



Apabila pada reaksi bolak-balik laju reaksi ke kiri sama dengan laju reaksi ke kanan akan terjadi kesetimbangan kimia.

2.3.4 Macam-macam kesetimbangan

Kesetimbangan kimia terdiri atas dua macam, yaitu kesetimbangan statis dan kesetimbangan dinamis. Kesetimbangan statis terjadi jika reaksi kimia yang dihasilkan merupakan reaksi kimia satu arah atau reaksi kimia yang tidak dapat kembali lagi seperti semula. Sedangkan kesetimbangan dinamis terjadi jika reaksi kimia yang dihasilkan merupakan reaksi kimia dua arah atau reaksi kimia yang bisa kembali lagi seperti semula hanya terjadi dalam sistem tertutup.

Kesetimbangan dinamis bekerja saat kecepatan reaksi pembentukan produk sama dengan kecepatan pembentukan reaktan. Kesetimbangan dinamis dilambangkan dengan tanda panah dua arah ($\rightleftharpoons$).

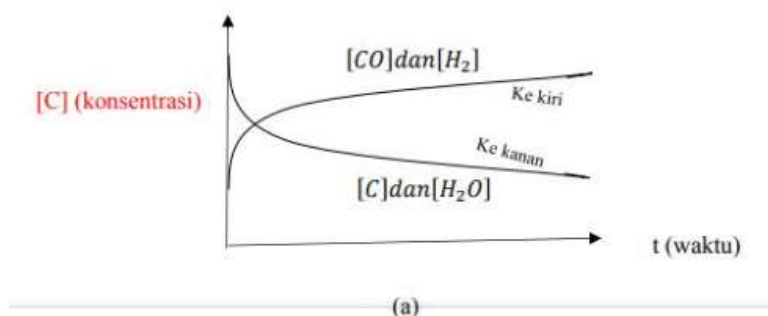
1. Kesetimbangan Dinamis

Bersifat dinamis artinya secara mikroskopis reaksi berlangsung secara terus-menerus dalam dua arah dengan kecepatan reaksi pembentukan yang sebanding dengan kecepatan reaksibaliknya. Proses berlangsungnya suatu reaksi secara makroskopis dapat diamati dari perubahan suhu, tekanan, konsentrasi, atau

warnanya. Sementara itu, perubahan dalam skala mikroskopis (molekul) tidak mungkin teramati.

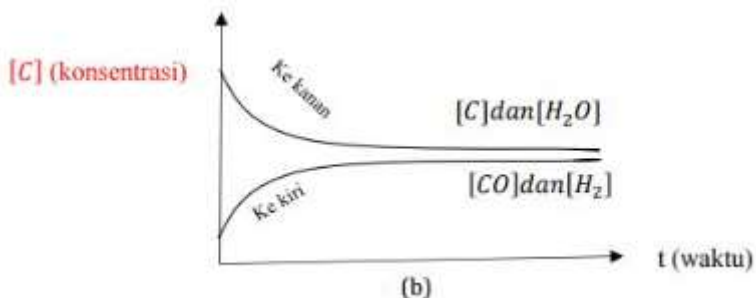
Hubungan kecepatan reaksi yang terjadi pada reaksi kesetimbangan dapat dijelaskan melalui hubungan antara konsentrasi reaktan dengan produk. Misalnya pada reaksi kesetimbangan

$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, digambarkan dengan grafik berikut:



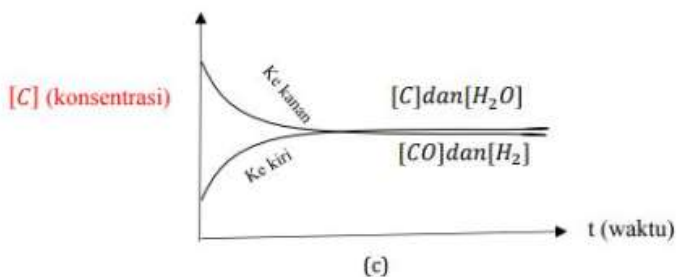
Gambar 2. 1. Hubungan kesetimbangan produk lebih besar dari reaktan

- Kemungkinan terjadi pada saat dimana kesetimbangan produk lebih besar dari konsentrasi reaktan. Di awal reaksi, konsentrasi reaktan maksimal, namun semakin lama semakin berkurang. Saat terjadi kesetimbangan konsentrasi reaktan konstan, sementara konsentrasi produk yang awalnya tidak ada semakin lama semakin bertambah hingga konstan pada saat kesetimbangan.



Gambar 2. 2. Hubungan kesetimbangan produk lebih lebih dari reaktan

- b. Kemungkinan terjadi jika pada saat kesetimbangan konsentrasi produk lebih kecil dari konsentrasi reaktan. Namun tidak tertutup kemungkinan pada saat kesetimbangan konsentrasi reaktan sama dengan konsentrasi produk.



Gambar 2. 3. Hubungan kesetimbangan produk sama dengan reaktan

- c. Kemungkinan (c) tercapai jika pada saat kesetimbangan $V_1 = V_2$.

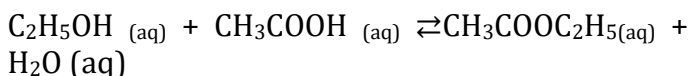
Berdasarkan wujud zat yang terdapat dalam keadaan setimbang, reaksi kesetimbangan terdiri atas dua jenis, yaitu kesetimbangan homogen dan kesetimbangan heterogen

a. Keketimbangan Homogen

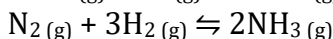
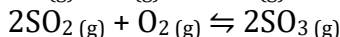
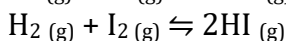
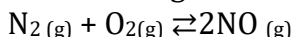
Keketimbangan homogen adalah suatu keketimbangan yang di dalamnya terdapat zat-zat dengan wujud yang sama seperti gas atau larutan

- Keketimbangan antara larutan dengan larutan

Contoh :



- Keketimbangan antara gas dengan gas



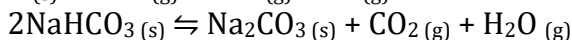
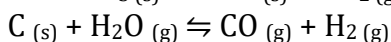
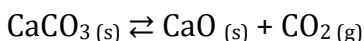
b. Keketimbangan Heterogen

Dalam keketimbangan heterogen, komponen-komponen reaksi berada dalam fasa yang berbeda. Konsentrasi zat cair dan zat padat murni tidak berubah oleh adanya perubahan suhu sehingga rasio jumlah terhadap volumenya tetap.

Keketimbangan heterogen adalah keketimbangan yang di dalamnya terdapat zat-zat dengan wujud yang berbeda.

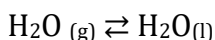
- Keketimbangan antara Zat padat dengan Gas

Contoh :

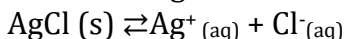


- Keketimbangan antara gas dan zat cair

Contoh :



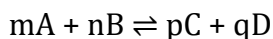
- Keketimbangan antara zat padat dengan larutan



2.3.5 Hukum Kestimbangan dan Tetapan Kestimbangan (K)

Hukum kestimbangan kimia atau tetapan kestimbangan adalah perbandingan dari hasil kali konsentrasi produk berpangkat koefisiennya masing-masing dengan konsentrasi reaktan berpangkat koefisiennya masing-masing.

Pada tahun 1866, dua orang ahli kimia Norwegia, Cato Maximilliam Guldberg dan Peter Waage mengemukakan besaran yang disebut tetapan kestimbangan. Tetapan kestimbangan (K) merupakan angka yang menunjukkan perbandingan secara kuantitatif antara produk dengan reaktan. Secara umum reaksi kestimbangan dapat dituliskan sebagai berikut.



Pada keadaan setimbang, konsentrasi komponen-komponen zat dalam sistem itu tetap. Perubahan dapat terjadi pada komponen atau konsentrasi jika salah satu zat dalam sistem mengalami perubahan. Konsentrasi zat yang ada selalu konstan karena pada waktu yang bersamaan, jumlah zat yang bereaksi sama dengan jumlah zat yang dihasilkan. Kondisi ini dapat digunakan sebagai indikator tercapainya kondisi setimbang dalam suatu reaksi.

Saat di dalam reaksi kestimbangan dilakukan aksi, maka kestimbangan akan bergeser dan sekaligus mengubah komposisi zat-zat yang ada untuk kembali mencapai kestimbangan. Secara umum dapat dikatakan tetapan kestimbangan merupakan perbandingan hasil kali molaritas reaktan dengan hasil kali molaritas produk yang masing-masing dipangkatkan dengan koefisiennya.

Harga tetapan kesetimbangan konsentrasi (K_c):

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

Keterangan :

- K = tetapan kesetimbangan
- [A] = molaritas zat A (M)
- [B] = molaritas zat B (M)
- [C] = molaritas zat C (M)
- [D] = molaritas zat D (M)

K_c disebut konstanta kesetimbangan konsentrasi, karena banyaknya zat dinyatakan dalam konsentrasi. Dengan demikian, dalam konteks kesetimbangan kimia terdapat hubungan antara konstanta kesetimbangan dengan persamaan reaksi, yang disebut hukum kesetimbangan.

Persamaan diatas, adalah hukum aksi masa atau hukum kesetimbangan kimia (K), yang menyatakan bahwa dalam keadaan setimbang, hasil kali konsentrasi zat-zat hasil produk yang dipangkatkan koefisiennya dibagi dengan hasil kali konsentrasi zat-zat reaktan yang dipangkatkan koefisiennya akan mempunyai nilai yang konstan. Nilai yang diperoleh dari perhitungan hukum kesetimbangan disebut tetapan kesetimbangan. Tetapan kesetimbangan bersifat spesifik untuk setiap reaksi dan nilainya tetap pada suhu tertentu. Ini berarti, setiap reaksi akan memiliki nilai tetapan kesetimbangan berbeda pada kondisi tertentu.

Contoh soal

Di dalam ruang tertutup yang volumenya 10 L pada suhu tertentu terdapat kesetimbangan antara 0,8 mol gas hidrogen; 0,7 mol gas klor; dan 0,5 mol gas HCl. Hitung berapakah harga tetapan kesetimbangan pada keadaan tersebut?

Jawab :

Reaksi yang terjadi: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$

Volume total = 10 L

$[H_2] = 0,8/10 M$

$[Cl_2] = 0,7/10 M$

$[HCl] = 0,5/10 M$

$K_c = [HCl]^2 / [H_2][Cl_2] = [0,5/10]^2 / [0,7/10][0,6/10]$
 $= 0,25/0,56 = 25/56 = 0.4464$

2.3.6 Pergeseran Keseimbangan

Sistem keseimbangan menggunakan prinsip Le Châtelier, yang menyatakan bahwa jika suatu perubahan dikenakan pada suatu sistem keseimbangan, posisi dari keseimbangan akan bergeser ke arah yang cenderung mengurangi perubahan itu.

Dalam keadaan setimbang, laju reaksi dari kiri ke kanan sama dengan laju reaksi dari kanan ke kiri. Jika ada reaksi dari luar maka keseimbangan akan mengadakan reaksi dengan cara mengubah laju reaksinya. Perubahan itu dinamakan pergeseran keseimbangan. Jika keseimbangan bergeser ke kanan, artinya laju reaksi ke kanan yang besar sehingga zat-zat sebelah kanan akan terbentuk lebih banyak. Akan tetapi jika keseimbangan bergeser ke kiri yang besar hingga zat-zat sebelah kiri terbentuk lebih banyak.

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi pergeseran keseimbangan adalah:

1. Perubahan konsentrasi salah satu zat
2. Perubahan volume (Pengenceran)
3. Perubahan tekanan
4. Perubahan suhu

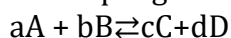
1. Perubahan Konsentrasi

Konsentrasi dari reaktan atau produk reaksi, jika ditambah atau dikurangi, akan memengaruhi arah keseimbangan reaksi. Meningkatkan konsentrasi reaktan akan menyebabkan pergeseran keseimbangan ke arah produk, sedangkan meningkatkan konsentrasi produk reaksi akan menarik keseimbangan ke arah reaktan. Sebaliknya, mengurangi konsentrasi reaktan akan menyebabkan pergeseran keseimbangan ke arah reaktan, sementara pengurangan konsentrasi produk akan bergerak keseimbangan ke arah produk.

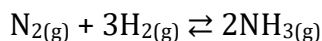
2. Perubahan Volume (Pengenceran)

Penambahan pelarut cair seperti air (Pengenceran) berakibat terjadinya penurunan konsentrasi zat-zat yang terlarut di dalamnya. Sesuai Asas Le Chatelier, kesetimbangan akan bergeser ke arah total mol yang lebih besar untuk menaikkan konsentrasi zat-zat sampai kesetimbangan baru dicapai.

Untuk pengenceran reaksi kesetimbangan:



Contoh soal:



Jika reaksi berada dalam keadaan setimbang, maka tentukan arah pergeseran kesetimbangan tersebut, apabila:

- H_2 ditambahkan,
- NH_3 dikeluarkan.

Jawab:

- Penambahan H_2 akan menaikkan konsentrasi pereaksi H_2 . Dengan demikian, kesetimbangan akan bergeser ke kanan untuk mengurangi konsentrasi H_2 .
- Dikeluarkannya NH_3 akan menurunkan konsentrasi produk reaksi NH_3 . Dengan demikian, kesetimbangan

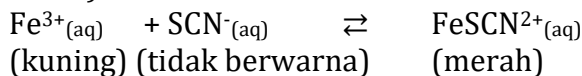
akan bergeser ke kanan untuk menaikkan konsentrasi NH_3

Artinya :

- Jika volume diperbesar maka kesetimbangan akan bergeser ke arah zat yang jumlah koefisiennya lebih besar
- Jika volume diperkecil maka kesetimbangan akan bergeser ke arah zat yang jumlah koefisiennya lebih kecil

Contoh soal:

Jika ke dalam sistem ditambahkan air (volume diperbesar) menjadi dua kali dari volume semula, maka warna larutan menjadi lebih terang (lebih muda).



$$K_1 = \frac{(\text{FeSCN}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})(\text{SCN}^{-})}$$

Dengan penambahan air sehingga volume larutan menjadi dua kali lebih besar, maka konsentrasi masing-masing komponen akan mengalami perubahan sebagai berikut:

$$[\text{Fe}^{3+}] \text{ menjadi } = [\text{Fe}^{3+}]/2$$

$$[\text{SCN}^{-}] \text{ menjadi } = [\text{SCN}^{-}]/2$$

$$[\text{FeSCN}^{2+}] \text{ menjadi } = [\text{FeSCN}^{2+}]/2$$

Maka setelah volume diperbesar, didapatkan nilai K (dinyatakan sebagai K2):

$$K_2 = \frac{2(\text{FeSCN}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})(\text{SCN}^{-})}$$

Sehingga K2 menjadi lebih besar daripada K1. Oleh karena suhunya tetap, $K_1 \rightleftharpoons K_2$, maka untuk mendapatkan nilai K1 sama dengan K2, konsentrasi ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ akan berkurang dan disertai dengan bertambahnya konsentrasi ion Fe^{3+} dan SCN^{-} , atau kesetimbangan bergeser ke kiri atau ke arah jumlah

partikel yang besar (jumlah partikel sebelum reaksi: 2, yaitu Fe^{3+} dan SCN^- , dan jumlah partikel setelah reaksi adalah 1, yaitu $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$)

3. Perubahan Tekanan

Perubahan tekanan akan mempengaruhi konsentrasi gas-gas yang berada pada keadaan setimbang. Oleh karena itu, pada sistem reaksi setimbang dimana tidak melibatkan gas, perubahan tekanan tidak menggeser letak kesetimbangan. Untuk mengetahui bagaimana pengaruh perubahan tekanan terhadap sistem kesetimbangan gas, dapat merujuk kembali tentang persamaan gas ideal:

$$PV \rightleftharpoons n R T$$

$$P \rightleftharpoons (n/V) R T$$

Dari persamaan di atas perubahan pada tekanan akan mempengaruhi konsentrasi gas-gas yang ada. Dari rumus yang ada dapat dipahami bahwa perubahan tekanan akan memiliki efek yang berlawanan terhadap perubahan volume. Ini berarti bahwa jika tekanan diperbesar maka efeknya akan setara dengan jika volume diturunkan. Jadi, untuk reaksi kesetimbangan dimana jumlah partikel sebelum dan sesudah reaksi adalah sama, perubahan tekanan tidak akan menggeser posisi kesetimbangan.

Untuk reaksi yang berada dalam keadaan setimbang, jumlah partikel yang ada sebelum reaksi berlangsung tidak akan sama dengan jumlah partikel setelah reaksi selesai. Apabila tekanan ditingkatkan, keadaan setimbang akan berpindah menuju jumlah koefisien (partikel) yang lebih kecil, sedangkan jika tekanan dikurangi, keadaan setimbang akan berpindah menuju jumlah koefisien (partikel) yang lebih besar.

Contoh soal:

Reaksi kesetimbangan berikut berlangsung dalam ruang tertutup pada suhu tertentu.

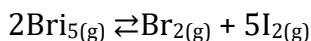


Bagaimana pengaruh posisi kesetimbangan jika tekanan sistem diperbesar?

Pembahasan:

Jika P sistem diperbesar, kesetimbangan akan bergeser ke jumlah mol yang lebih rendah

tetapi tidak mengubah nilai K.



n pereaksi (kiri) = 2; n produk (kanan) = 1+5=6

Karena jumlah mol (n) pereaksi < mol produk, maka peningkatan tekanan sistem akan menggeser kesetimbangan ke kiri (n yang lebih rendah) sehingga jumlah BrI_5 bertambah dan sebaliknya jumlah Br_2 dan I_2 berkurang.

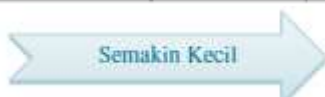
4. Pengaruh Temperatur

Perubahan suhu dalam suatu kesetimbangan akan mengakibatkan perubahan terhadap nilai konstanta kesetimbangan (K). Untuk memahami dampak dari variasi suhu terhadap pergeseran kesetimbangan, berikut disajikan data mengenai nilai K untuk berbagai suhu dari dua reaksi kesetimbangan yang berbeda.

Tabel dibawah ini menunjukkan nilai KP pada berbagai suhu untuk reaksi kesetimbangan :



Suhu (K)	298	500	700	900
$K_p (x 10^{10})$	$6,76 \times 10^5$	$3,55 \times 10^{-2}$	$7,77 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-6}$



Tabel di bawah ini menunjukkan nilai K_p pada berbagai suhu untuk reaksi kesetimbangan:



Suhu (K)	298	500	700	900
$K_p (x 10^{10})$	$1,00 \times 10^{-5}$	$7,76 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-1}$	$6,01 \times 10^{-1}$



Sifat reaksi eksoterm atau endoterm sangat mempengaruhi pergeseran reaksi kesetimbangan. Jika sistem dalam kesetimbangan suhunya dinaikan, kesetimbangan bergeser ke arah reaksi endoterm atau ΔH positif, dan jika suhu sistem kesetimbangan diturunkan, kesetimbangan akan bergeser ke arah reaksi eksoterm atau ΔH negatif.

Contoh soal:

Reaksi kesetimbangan berikut terjadi dalam ruang tertutup pada suhu 500°C . Bagaimana pengaruh dari setiap perubahan berikut terhadap jumlah NH_3 dalam keadaan setimbang: (a) peningkatan suhu; (b) penurunan suhu.



Pembahasan:

- Nilai ΔH negatif menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara eksotermis. Peningkatan suhu

sistem akan menggeser kesetimbangan reaksi ke arah kiri sehingga jumlah NH_3 akan berkurang.

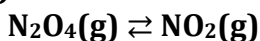
- b. Penurunan suhu sistem akan menggeser kesetimbangan reaksi ke arah kanan sehingga jumlah NH_3 akan bertambah.

Jika suhu dinaikkan, suatu kesetimbangan akan bergeser ke reaksi yang memerlukan kalor (endoterm). Sebaliknya, suhu yang diturunkan akan mengakibatkan reaksi bergeser ke arah reaksi yang mengeluarkan kalor (eksoterm).

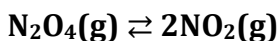
2.4 Latihan

1. Satu liter campuran gas pada suhu 100°C pada keadaan setimbang mengandung 0,0045 mol nitrogen tetraoksida dan 0,03 mol nitrogen dioksida.
 - a. Tuliskan rumus tetapan kesetimbangan gas tersebut.
 - b. Hitung tetapan kesetimbangannya.

Jawab:



Persamaan di atas harus disetarakan dulu menjadi



- a. Tetapan kesetimbangan dituliskan sebagai perbandingan molaritas produk (nitrogen dioksida) dengan molaritas reaktan (dinitrogen tetraoksida) yang masing-masing dipangkatkan dengan koefisiennya, sehingga dapat dituliskan sebagai berikut.

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$\begin{aligned} \text{b. } K &= \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \\ &= \frac{(0,03 \text{ mol L}^{-1})^2}{0,0045 \text{ mol L}^{-1}} \\ &= 0,2 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

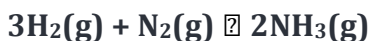
Jadi, tetapan kesetimbangannya sebesar 0,2.

2. Pernyataan yang benar tentang reaksi dua arah (reversible) adalah ...
 - A.Reaksinya merupakan reaksi tidak balik
 - B.Reaksi berlangsung terus-menerus
 - C.Persamaan reaksinya dituliskan dengan satu anak panah
 - D.Hasil reaksi tidak dapat dikembalikan menjadi zat-zat semula
 - E.Reaksinya berhenti apabila salah satu atau semua reaksi habis
3. Di antara persamaan reaksi berikut yang merupakan reaksi bolak-balik (dua arah) yaitu ...
 - A. $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$
 - B. $2H_{2(g)} + 2NO_{(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)} + N_{2(g)}$
 - C. $2H_2O_{(g)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$
 - D. $CHCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CCl_{4(g)} + HCl_{(g)}$
 - E. $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(aq)} + O_{2(g)}$
4. Perhatikan beberapa persamaan reaksi berikut:
 - (1) $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$
 - (2) $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$
 - (3) $2NaHCO_{3(s)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$
 - (4) $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}$
 Reaksi homogen ditunjukkan oleh reaksi nomor...
 - A. (1), (2), dan (3)
 - B. (1) dan (3)
 - C. (2) dan (4)
 - D. (4) saja
 - E. semua benar
5. Suatu reaksi kimia dikatakan mencapai kesetimbangan apabila
 - A. laju reaksi ke kiri sama dengan ke kanan
 - B. mol zat sebelum dan sesudah reaksi sama
 - C. reaksi tidak berlangsung lagi
 - D. jumlah koefisien reaksi ruas kiri sama dengan ruas kanan
 - E. massa zat sebelum dan setelah reaksi sama

6. Di antara pernyataan berikut yang bukan merupakan ciri-ciri keadaan setimbang dinamis adalah ...
- A. reaksi berlangsung dengan dua arah berlawanan
 - B. laju reaksi kedua arah sama besar
 - C. reaksi berlangsung terus-menerus secara mikroskopis
 - D. setiap komponen pada reaksi tetap ada
 - E. tidak terjadi perubahan mikroskopis

2.5 Tugas

1. Apa yang dimaksud dengan tetapan kesetimbangan? Jelaskan!
2. Tuliskan rumusan tetapan kesetimbangan pembentukan amoniak dari gas hidrogen dan gas nitrogen berikut.



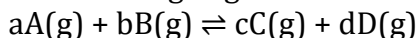
3. Hitung tetapan kesetimbangan pada soal nomor 2, jika dalam keadaan setimbang (suhu 300°C) 1 Liter campuran gas mengandung 0,15 mol gas hidrogen; 0,25 mol gas nitrogen; dan 0,1 mol gas amoniak.
4. Apakah yang dimaksud reaksi kesetimbangan bersifat dinamis? Berikan contohnya!
5. Bagaimanakah kita bisa mengetahui bahwa suatu reaksi bolak-balik telah mencapai kesetimbangan?
6. Mengapa pada kesetimbangan tidak terjadi perubahan makroskopis?
7. Jelaskan mengapa kesetimbangan kimia disebut kesetimbangan dinamis!
8. Tentukan apakah kesetimbangan berikut tergolong kesetimbangan homogen atau heterogen!
 - a. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
 - b. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
 - c. $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 - d. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

2.6 Rangkuman

1. Reaksi searah / tidak dapat balik / irreversible yaitu reaksi yang berlangsung dari arah reaktan ke produk atau ke kanan. Pada reaksi ini, produk tidak dapat bereaksi kembali menjadi zat-zat asalnya. Ciri-ciri reaksi searah adalah:
 - 1) persamaan reaksi ditulis dengan satu anak panah ke arah produk/kanan ($\rightarrow$);
 - 2) reaksi akan bedwenti setelah salah satu atau semua reaktan habis;
 - 3) produk tidak dapat terurai menjadi zat-zat reaktan; dan
 - 4) reaksi berlangsung tuntas/berkesudahan.
2. Reaksi dua arah/dapat balik/reversible yaitu reaksi yang dapat berlangsung dari reaktan ke produk atau ke kanan dan juga sebaliknya dari produk ke reaktan atau ke kiri. Ciri-ciri reaksi dua arah adalah:
 - 1) persamaan reaksi ditulis dengan dua anak panah dengan arah berlawanan ($\rightleftharpoons$)
 - 2) reaksi ke arah produk disebut reaksi maju, reaksi ke arah reaktan disebut reaksi balik.
 - 3) reaksi yang berlangsung dua arah berhubungan dengan reaksi kesetimbangan kimia, yaitu reaksi kimia yang berlangsung dua arah di mana hasil reaksi dapat berubah kembali menjadi pereaksinya sehingga konsentrasi reaktan dan produk konstan.
3. Kesetimbangan dalam reaksi kimia dapat dibagi menjadi dua, yaitu kesetimbangan statis dan kesetimbangan dinamis.
4. Kesetimbangan dinamis mempunyai ciri-ciri sebagai berikut.
 - a. Reaksi berlangsung dua arah dan dalam ruang tertutup.
 - b. Laju reaksi ke kiri dan ke kanan sama besar.

- c. Tidak terjadi perubahan makroskopis tetapi perubahan terjadi secara mikroskopis.
 - d. secara mikroskopis reaksi berlangsung terus menerus dalam dua arah dengan laju reaksi pembentukan sama dengan laju reaksi baliknya.
 - e. Berlangsungnya suatu reaksi secara makroskopis dapat dilihat dari perubahan suhu, tekanan, konsentrasi, atau warnanya. Sementara itu, perubahan dalam skala mikroskopis (molekul) tidak mungkin teramati.
5. Keseimbangan homogen yaitu keseimbangan kimia yang di dalamnya terdapat satu wujud zat, misalnya gas atau larutan.
 6. Keseimbangan heterogen yaitu keseimbangan kimia yang di dalamnya terdapat berbagai macam wujud zat, misalnya gas, padat, cair dan larutan
 7. Arah keseimbangan dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya pengaruh konsentrasi, pengaruh tekanan dan volume, serta pengaruh suhu. Pergeseran keseimbangan berpedoman pada asas Le Chatelier, yang menyatakan bahwa jika suatu perubahan dikenakan pada suatu sistem keseimbangan, posisi dari keseimbangan akan bergeser ke arah yang cenderung mengurangi perubahan itu.
 8. Hukum Keseimbangan menyatakan bahwa: Perbandingan hasil kali konsentrasi produk reaksi yang dipangkatkan dengan koefisiennya terhadap hasil kali konsentrasi pereaksi yang dipangkatkan dengan koefisiennya adalah tetap. Nilai perbandingan hasil kali ini dikenal sebagai tetapan keseimbangan (K_c).
 9. Tetapan keseimbangan berdasarkan tekanan parsial (K_p) digunakan untuk reaksi yang melibatkan gas.

10. Tetapan kesetimbangan berdasarkan tekanan parsial dan dinyatakan dengan K_p . Dari reaksi kesetimbangan gas secara umum:



maka persamaan tetapan kesetimbangan berdasarkan tekanan parsial gas yang dilambangkan dengan K_p adalah:

$$K_p \rightleftharpoons \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

Selanjutnya, karena tekanan parsial berbanding lurus dengan konsentrasi molar gas, maka persamaan K_p juga dapat dinyatakan dalam K_c

$$K_p \rightleftharpoons \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \times (RT)^{\Delta n}$$

11. Didalam sistem kesetimbangan disosiasi dikenal adanya derajat disosiasi (α) yang menyatakan banyaknya bagian zat yang terurai, dan dinyatakan dengan :

$$\alpha \rightleftharpoons \frac{\text{jumlah mol zat yang terurai}}{\text{jumlah mol zat mula-mula}}$$

DAFTAR PUSTAKA

- Alauhdin, M. (2020). *Buku ajar: Kimia analitik dasar* (Edisi 1). UNNES Press.
- Day, R. A., Jr., & Underwood, A. I. (2003). *Analisa kimia kuantitatif* (Edisi ke-9). Erlangga.
- David, H. (2012). *Modern analytical chemistry*. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative chemical analysis* (7th ed.). W. H. Freeman and Company.
- Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., & Denney, R. C. (1989). *Quantitative chemical analysis* (5th ed.). John Wiley & Sons Inc.
- Lukum, A. (2022). *Buku ajar: Dasar-dasar kimia analitik*. Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Gorontalo.
- Mustapa. (2024). *Kimia analisis kualitatif* (Cetakan 1). Tahta Media Grup.
- Rouessac, F., & Rouessac, A. (2007). *Chemical analysis: Modern instrumentation method and techniques* (2nd ed.). John Wiley & Sons Inc.
- Sari, N. A. (2020). *Modul pembelajaran SMA: Kimia*. Direktorat SMA, Ditjen Dikdasmen, Kemendikbud.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). Mary Finch.
- Vogel. (1985). *Analisis anorganik kualitatif makro dan semimikro, bagian II* (Edisi ke-5, direvisi oleh L. G. Svehla). Kalman Media Pustaka.

BAB 3

LANGKAH-LANGKAH PEKERJAAN DALAM ANALISIS KIMIA

Oleh Erlita Verdia Mutiara

3.1 Tujuan Pembelajaran

Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

- a. Memahami tahapan dalam melakukan analisis kimia
- b. Memahami kesalahan mungkin dilakukan dalam Analisis Kimia
- c. Memahami statistika sederhana untuk kimia
- d. Menggunakan metode kimia dengan tepat dan cermat

Tahap-Tahap Pekerjaan Analisis Kimia

Secara garis besar langkah-langkah pekerjaan dalam analisis kimia terdiri atas :

1. Sampling, yaitu suatu proses pengambilan cuplikan/zat yang akan diteliti. Cuplikan yang dianalisis harus bersifat *representatif*, yakni dapat mewakili keseluruhan materi yang akan dianalisis.
2. Pengubahan keadaan cuplikan menjadi bentuk yang sesuai dengan kebutuhan pengukuran.
3. Pengukuran
4. Perhitungan serta interpretasi data yang diperoleh dari hasil pengukuran.

3.2 Teknik Sampling

Obyek analisis tidak mungkin secara keseluruhan dianalisis di laboratorium. Dari obyek analisis diambil sejumlah tertentu yang representatif untuk dikumpulkan menjadi sampel lapangan.

Teknik sampling adalah cara pengambilan sampel, contoh atau cuplikan dari bahan ruah/lapangan yang menjadi obyek analisis

Tahapan sampling

- Pengambilan sampel lapangan
- Pengurangan jumlah dan ukuran sampel lapangan menjadi sampel laboratorium
- Pengurangan sampel laboratorium menjadi sampel analitik
- Penyimpanan sampel analitik.

Contoh sampling:

1. Untuk menganalisis kandungan logam berat dalam air sungai yang mengalir, pengambilan cuplikan dilakukan di beberapa titik pada setiap jarak 100 meter. Selain itu kedalaman, jarak dari pinggir, dan lingkungan sekitar sungai harus diperhatikan.
2. Jika berbentuk padatan, cuplikan harus dihomogenkan dengan cara digerus atau digiling, kemudian diayak menggunakan ayakan dengan mesh (ukuran) tertentu. Untuk memperkecil jumlah, cuplikan dikumpulkan dalam bentuk kerucut, lalu diratakan dan dibagi empat bagian. Dua bagian yang berseberangan akan digunakan sebagai cuplikan.

3.3 Preparasi Sampel Padat

Terdapat 2 cara, yaitu:

1. Cara basah
 - Pelarutan langsung dengan air (zat padat dilarutkan dalam airlarutan)
 - Pelarutan dengan asam, seperti HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , atau campurannya.
 - Destruksi dengan air raja HNO_3 p : HCl p = 1 : 3.
2. Cara kering

Diabukan dalam *furnace* pada suhu tertentu. Jika diperlukan + "*ashing aid*". Abu dilarutkan dalam asam, kemudian diencerkan secara kuantitatif.

Menghilangkan Adanya Interferensi

Contoh:

1. Ion Al^{3+} maupun ion Fe^{3+} sama-sama membentuk kompleks berwarna merah dengan aluminon, sedangkan Fe^{2+} tidak. Apa yang harus dilakukan jika suatu sampel hanya akan diukur konsentrasi Al^{3+} nya ???
2. Ion Mg^{2+} dan Fe^{3+} dapat mengendap dengan oksalat (pada proses gravimetri). Pada pH 6,5 ion besi dapat mengendap sebagai hidroksidanya, sedangkan ion magnesium tidak. Apa yang harus dilakukan jika suatu sampel hanya akan diukur konsentrasi Mg^{2+} ???

3.4 Pengukuran

Metode pengukuran untuk analisis kuantitatif

Contoh:

- Metode Konvensional : Volumetri dan Gravimetri

- Metode Fisiko-kimia modern : -Elektrokimia,- Spektrofotometri, Kromatografi Cair Kinerja Tinggi

3.5 Perhitungan dan Interpretasi Data

Data hasil pengukuran diolah sedemikian rupa, ditafsirkan dengan cara-cara analitik, dan dinyatakan sedemikian, sehingga dapat dipahami artinya

1. Kesalahan dalam Analisis Kimia

Pada perhitungan dan interpretasi data, data hasil pengukuran diolah sedemikian rupa, ditafsirkan dengan cara-cara analitik, dan dinyatakan sedemikian, sehingga dapat dipahami artinya. Kesalahan tertentu/ Indeterminat Error Sumber penyebab Kesalahan tak dapat ditentukan secara pasti.

Contoh:

- Kebisingan & penyimpangan dalam rangkaian elektronika
- Getaran dalam suatu gedung
- Perubahan kondisi lingkungan kerja

Perumusan Kesalahan Relatif

Biasanya dinyatakan dengan

$$\% \text{ Kesalahan Relatif} = \frac{\text{Hasil sebenarnya} - \text{hasil pengamatan}}{\text{Hasil sebenarnya}} \times 100\%$$

2. Statistika sederhana untuk Analisis Kimia

- Mean (harga rata-rata, $\bar{X}$), merupakan ukuran kecenderungan sentral

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n}$$

- Simpangan baku (s), merupakan ukuran variabilitas hasil analisis

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

- Relative Standar Deviation (RSD)

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$$

- Coefficient of Variation (CV)

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Contoh :

Analisis terhadap bijih besi menghasilkan ukuran persen massa besi: 7,08 ; 7,21 ; 7,12 ; 7,09 ; 7,16 ; 7,14 ; 7,07 ; 7,14 ; 7,18 ; 7,11. Hitung rata-rata, Simpangan baku, dan koefisien variasi!

Jawab :

$$\bar{x} = 7,13 \% ; s = 0,045 \% ; C.V. = 0,63\%$$

3. Ketepatan dan Kecermatan

Ketepatan: besar atau kecilnya penyimpangan yang diberikan oleh hasil pengukuran dibandingkan dengan nilai sebenarnya.

Kecermatan: menyangkut keberulangan hasil pengukuran yang dapat pula dinyatakan oleh besar kecilnya simpangan baku.

Contoh:

Hitung kesalahan absolut, persen kesalahan dan kesalahan '*parts per thousand*' untuk rata-rata dari data set berikut:

$$\begin{aligned} X_i(\text{mg}) &= 8,33 ; 8,29 ; 8,28 ; 8,34 ; 8,36 \\ &= 8,27 \text{ mg} \end{aligned}$$

Jawab :

$$X = 8,32 \text{ mg}$$

$$\text{Kesalahan absolut} = 8,32 - 8,27 = 0,05 \text{ mg}$$

kesalahan absolut 0,05

$$\% \text{ kesalahan} = x \ 100 = x \ 100 = 0,6$$

$$\text{Kesalahan ppt} = \frac{0,05}{8,27} \times 1000 = 6$$

4. **Batas Kepercayaan, merupakan daerah di sekitar harga yang sesungguhnya**

Nilai t diperoleh dari Tabel t pada derajat kebebasan (D.B.) = n - 1

Contoh: Hasil analisis massa nikel (mg) yang terkandung dalam 1 g suatu bahan galian adalah : 5,0 ; 5,3 ; 5,7 ; 4,8 ; 5,2 Hitung batas kepercayaan pada tingkat kepercayaan 95% Jawab: $\bar{x} = 5,2$; $s = 0,3$; $s_x = 0,134$ Maka $= 5,20 \pm 0,37$. Jadi 95% dipercaya bahwa massa nikel berada pada range : 4,83 – 5,57.

Tabel untuk t
dengan tingkat kepercayaan 90% - 99%

P DB	t				
	0.1	0.05	0.02	0.01	0.001
1	6.31	12.71	31.82	63.36	636.62
2	2.92	4.30	6.97	9.93	31.60
3	2.35	3.18	4.54	5.84	12.94
4	2.13	2.78	3.75	4.60	8.61
5	2.02	2.57	3.37	4.03	6.86
6	1.94	2.45	3.14	3.71	5.96
7	1.90	2.37	3.00	3.50	5.41
8	1.86	2.31	2.90	3.36	5.04
9	1.83	2.26	2.82	3.25	4.78
10	1.81	2.23	2.76	3.17	4.59
11	1.80	2.20	2.72	3.11	4.44
12	1.78	2.18	2.68	3.06	4.32
13	1.77	2.16	2.65	3.01	4.22
14	1.76	2.15	2.62	2.98	4.14
15	1.75	2.14	2.60	2.95	4.07
16	1.75	2.12	2.58	2.92	4.02
17	1.74	2.11	2.58	2.90	3.97
18	1.73	2.10	2.57	2.88	3.92
19	1.73	2.09	2.55	2.86	3.88
20	1.73	2.09	2.54	2.85	3.85

5. Ukuran Penolakan data Hasil Pengamatan (Uji Q)

Digunakan untuk menguji adanya data yang meragukan/ mencurigakan, apakah data tersebut perlu dibuang atau tidak.

Apabila $Q_{hitung} > Q_{tabel}$, artinya data yang mencurigakan berada di luar *range*, sehingga harus dibuang

X_c = data yang mencurigakan

$$Q = \frac{X_c - X_d}{X_b - X_k}$$

X_d = data terdekat

X_b = data terbesar

X_k = data terkecil

Tabel Nilai Kuesien Penolakan, Q

Jumlah Pengamatan	$Q_{0,90}$
3	0,90
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

Contoh Uji Q :

Dari hasil analisis diperoleh normalitas suatu larutan: 0,1014;0,1012;0,1016;0,1019. Data yang dicurigai : 0,1019. Tentukan apakah data terakhir perlu dibuang atau tidak!

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

Dari tabel, harga Q untuk n=4 adalah 0,76

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

6. Membandingkan dua set data

a. Uji F

Untuk menguji presisi dari dua metode yang dibandingkan, apakah berbeda atau tidak.

$$F = \frac{S^2_{\text{terbesar}}}{S^2_{\text{terkecil}}}$$

$S^2 = \text{Nilai Varians Terbesar}$
 $S^2 = \text{Nilai Varians terkecil}$

Jika $F_{\text{hitung}} < F_{\text{tabel}}$, berarti dapat diperbandingkan

b. Uji t

Untuk menguji rata-rata dari dua metode yang dibandingkan, apakah berbeda atau tidak

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Jika $t_{\text{hitung}} > t_{\text{tabel}}$, berarti berbeda secara signifikan

Nilai angka banding variansi F

DB1= der. bebas variansi terbesar ; DB2= der. bebas variansi terkecil P=0,05

DB1 \ DB2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,4	199,7	215,8	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9
2	18,51	18,0	18,18	18,25	18,30	18,33	18,35	18,37	18,38	18,40
3	16,13	9,54	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,18	6,13	6,09	6,06	6,04
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,09	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,31	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,89	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,28	3,05	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,23	3,00	2,85	2,74	2,65	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,15	2,92	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,12	2,89	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35

Contoh :

Hasil pengukuran dua metode adalah sbb:

	Metode baru (1)	Metode Standar (2)
Rata-rata	7,85%	8,03%
Simpangan baku	0,130%	0,095%
Jumlah sampel	5	6

Bandingkan presisi dan rata-rata kedua metode!

Jawab:

$$F = \frac{0,13^2}{0,095^2} = 1,87$$

$$S_p = \sqrt{\frac{(5-1) \times 0,0169 + (6-1) \times 0,0090}{9}} = 0,112 ; t = \frac{7,85 - 8,03}{0,112 \sqrt{1/5 + 1/6}} = 2,66$$

Harga F tabel pada p = 5% untuk derajat kebebasan 4 dan 5 adalah 5,19. Jadi $F_{hitung} < F_{tabel}$, artinya Kedua harga presisi dapat diperbandingkan

Harga t berdasarkan tabel pada derajat kebebasan 9 dan tingkat kepercayaan 95% adalah 2,26. Jadi $t_{hitung} > t_{tabel}$, artinya kedua rata-rata berbeda secara signifikan.

7. Presisi(kecermatan)

Kemiripan ukuran dalam satu set data, ditunjukkan dengan harga simpang baku

8. Akurasi(ketepatan)

Ukuran kedekatan nilai hasil percobaan (x_i) atau rata-rata ($\bar{X}$) kenilai yang sebenarnya (μ)

Kesalahan absolut = $x_i - \mu$ atau $x - \mu$

Kesalahan Relatif = $\frac{\text{Kesalahan absolut}}{\mu}$

Kesalahan ppt = kesalahan relatif x 1000

3.6 Latihan

Hasil penentuan kadmium dalam sampel debu adalah ; 4,3 ; 4,1 ; 4,0 dan 3,2 mikrogram/gram. Apakah data 3,2 dibuang?

1. Normalitas suatu larutan ditentukan dengan empat kali titrasi. Hasilnya adalah 0,2041 ; 0,2039 ; 0,2049 dan 0,2043. Hitunglah harga rata-rata, standar deviasi dan koefisien variasinya.
2. Seorang ahli Kimia menetapkan persentase besi dalam suatu bijih. Hasil yang diperoleh adalah sbb : $\bar{x} = 15,30$ s = 0,10 n = 4
3. Hitung μ pada bats ketangguhan 95% ?

3.7 Tugas

Coba terapkan penolakan sampel pada data yang anda peroleh dari praktikum kimia analisis

3.7 Rangkuman

Langkah-Langkah dalam Analisis Kimia secara garis besar langkah-langkah pekerjaan dalam analisis kimia terdiri atas : Sampling, yaitu mengambil cuplikan yang mewakili materi yang akan di analisa, pengubahan keadaan cuplikan menjadi bentuk yang sesuai dengan kebutuhan pengukuran, pengukuran, dan perhitungan serta interpretasi data yang diperoleh dari hasil pengukuran.

Pada perhitungan dan interpretasi data, data hasil pengukuran diolah sedemikian rupa, ditafsirkan dengan cara-cara analitik, dan dinyatakan sedemikian, sehingga dapat dipahami artinya.

BAB 4

ANALISIS KUALITATIF ANION DAN KATION ANORGANIK

Oleh Erlita Verdia Mutiara

4.1 Tujuan Pembelajaran

Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan mampu menjelaskan analisis kualitatif (kation dan anion)

4.2 Uji Pendahuluan

Analisis kualitatif merupakan suatu proses untuk mengetahui keberadaan suatu unsur atau senyawa kimia dalam sampel yang tidak diketahui. Analisa kualitatif juga dapat didefinisikan adalah sebagai suatu pemeriksaan yang dilakukan untuk menyelidiki unsurunsur atau ion-ion yang terdapat dalam suatu larutan atau campuran persenyawaan. Dalam pemeriksaan ini dikenal 3 cara yaitu :

1. Analisa mikro, bahan yang digunakan pada analisa ini lebih kecil dari 0,01 g.
2. Analisa semi mikro, bahan yang digunakan dalam analisa antara 0,1-1 g dalam 1 mL larutan.
3. Analisa makro, bahan yang digunakan dalam analisa ini antara 0,5-1g dalam 20 mL larutan.

Ada dua jenis reaksi yang sering dilakukan dalam analisa kualitatif yaitu:

1. Reaksi basah (*wet reaction*), yaitu dengan jalan menambahkan larutan yang mengandung zat tertentu yang sering disebut pereaksi (*reagensia*) ke dalam

suatu larutan yang mengandung zat yang akan dianalisa.

2. Reaksi kering (*dry reaction*) yaitu mereaksikan sampel tanpa menggunakan medium pelarut, seperti reaksi dengan proses- proses pemanasan (Test nyala) dan lain sebagainya.

Test nyala merupakan suatu tes yang dilakukan dalam analisa kualitatif dengan cara mengamati warna nyala suatu sampel pada suatu sistem pembakar.

Untuk tujuan analisa kualitatif, hanya dipakai reaksi-reaksi yang dengan mudah dan jelas dapat diamati. Hal ini dapat diketahui dengan adanya:

1. Pembentukan endapan
2. Perubahan warna
3. Mengeluarkan gas, dsb

Analisis yang dilakukan berdasarkan sifat fisis bahan seperti meliputi pengamatan perubahan wujud, warna, kelarutan, serta reaksi nyala dan sebagainya inilah yang disebut dengan Analisa Kualitatif Sifat Fisis.

4.3 Pemeriksaan kation berdasarkan skema H₂S

Klasifikasi kation dilakukan berdasarkan atas perbedaan reaksi dari klorida, sulfida, dan karbonat kation tersebut secara sistematis yaitu:.

Golongan I : Mengandung logam-logam yang kloridanya tidak atau sukar larut dalam asam-asam encer. Kation-kation golongan ini diendapkan dari larutannya dengan pereaksi HCl.

Golongan II : Mengandung logam-logam yang kloridanya larut tetapi sulfidanya tidak larut meskipun dalam asam-asam encer. Kation-kation golongan ini diendapkan dari larutannya dengan H₂S.

Golongan III : Mengandung logam-logam yang sulfidanya larut dalam asam encer, tetapi tidak larut dalam air dan alkali. Kation- kation ini diendapkan dengan NH_4OH dan $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Golongan IV : Mengandung logam-logam yang sulfidanya larut dalam air, tetapi karbonatnya tidak larut dalam larutan yang mengandung NH_4Cl . Kation-kation ini diendapkan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dalam NH_4Cl .

Golongan V : Mengandung magnesium dan logam-logam alkali yang tidak mengendap dengan semua pereaksi di atas.

4.3.1 Golongan I

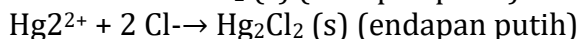
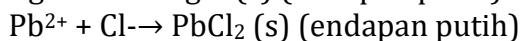
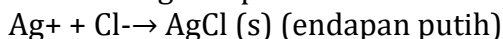
Kation golongan I (Pb^{2+} , Hg^+ , Ag^+) membentuk endapan dengan HCl encer. Endapan tersebut adalah PbCl_2 , Hg_2Cl_2 dan AgCl yang semuanya berwarna putih. Untuk memastikan apakah endapan tersebut hanya mengandung satu kation, dua kation atau tiga kation maka dilanjutkan dengan pemisahan dan identifikasi kation golongan I, yang caranya dapat dilihat pada tabel berikut :

- Endapan mungkin mengandung PbCl_2, AgCl dan Hg_2Cl_2 - Cuci endapan di atas saringan, mula-mula dengan 2 ml HCl encer lalu 2-3 kali dengan sedikit air dingin. Air cucian dibuang - Endapan dipindahkan ke dalam gelas kimia kecil tambahkan 15 ml air dan panaskan - Saring dalam keadaan panas	
Residu - Mungkin mengandung Hg_2Cl_2 dan AgCl - Endapan dicuci beberapa kali dengan air panas sampai air cucian tak	Filtrat - Mungkin mengandung PbCl_2 - Larutan didinginkan, Biasanya PbCl_2 keluar sebagai kristal

memberi endapan dengan larutan K_2CrO_4, ini menunjukkan Pb sudah tidak ada - + 10-15 ml larutan NH_4OH (1:1) panas pada endapan		Filtrat dibagi menjadi 3 bagian 1. + larutan K_2CrO_4, terbentuk endapan $PbCrO_4$ berwarna kuning dan tidak larut dalam asam asetat encer 2. + Larutan KI, terbentuk endapan kuning, larut dalam air mendidih. Larutan tidak berwarna dan ketika didinginkan keluar kristal kuning 3. + H_2SO_4 encer, terbentuk endapan putih $PbSO_4$ yang larut dalam larutan amonium asetat, Pb^{+}
Residu Jika hitam, terdiri dari $Hg(NH_2)Cl$ + Hg endapan dilarutkan dalam 3-4 ml air raja mendidih, encerkan, saring jika perlu. Lalu +larutan $SnCl$ sehingga endapan putih Hg_2Cl_2 berubah menjadi Hg Hg^{+}	Filtrat Mungkin mengandung $[Ag(NH_3)_2]Cl$ Bagi menjadi 2 bagian: 1. Asamkan dengan HNO_3 encer, terbentuk endapan putih $AgCl$ 3. + beberapa tetes KI, terbentuk endapan kuning muda AgI Ag^{+}	

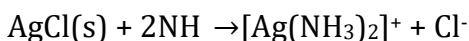
Reaksi-reaksi yang terjadi pada pengendapan, pemisahan dan identifikasi kation golongan I tersebut adalah sebagai berikut:

1. Reaksi Pengendapan

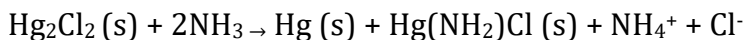


2. Pemisahan

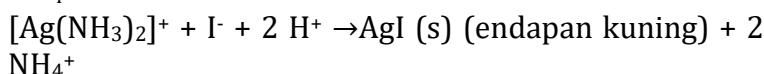
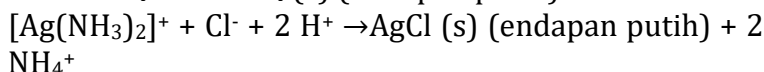
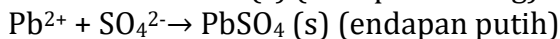
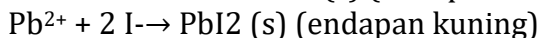
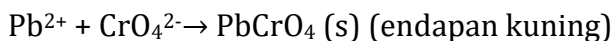
Endapan PbCl_2 larut dalam air panas tetapi membentuk kristal seperti jarum setelah dingin. Sedangkan AgCl larut dalam amonia encer membentuk ion kompleks diaminargentat.



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



3. Reaksi identifikasi



4.3.2 Golongan II

Kation golongan II (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}) membentuk endapan dengan hidrogen sulfida dalam suasana asam mineral encer. Endapan yang terbentuk adalah : HgS (hitam), PbS (hitam), CuS (hitam), CdS (kuning), Bi_2S_3 (coklat), As_2S_3 (kuning), As_2S_5 (kuning), Sb_2S_3 (jingga), Sb_2S_5 (jingga), SnS (coklat), SnS_2 (kuning). Kation golongan II dibagi lagi menjadi lagi dua sub golongan berdasarkan kelarutan endapan tersebut dalam amonium polisulfida, yaitu sub golongan tembaga (golongan IIA) dan sub golongan arsenik (Golongan IIB). Sulfida dari sub golongan tembaga (ion Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) tidak larut dalam amonium polisulfida, sedangkan

sulfida sub golongan arsenik (As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}) larut membentuk garam-garam kation. Ion-ion golongan IIB ini bersifat amfoter, oksidanya membentuk garam baik dengan asam maupun dengan basa. Semua sulfida dari golongan IIB larut dalam $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tidak berwarna kecuali SnS .

4.3.3 Golongan III

Sebelum pengendapan golongan ini dilakukan, terlebih dahulu diperiksa adanya ion-ion pengganggu (fosfat, oksalat dan borat). Bila ion-ion tersebut ada maka harus dihilangkan dahulu. Kation golongan III (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) membentuk endapan dengan amonium sulfida dalam suasana netral atau amoniakal.

Endapan yang terbentuk adalah FeS (hitam), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (putih), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (hijau) NiS (hitam), MnS (merah jambu) dan ZnS (putih). Pada pengendapan kation golongan III ditambahkan buffer NH_4OH dan NH_4Cl (pH basa lemah), misalnya pH = 9 maka $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ dan $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$. Pada konsentrasi hidrogen basa lemah (10^{-9}) maka $[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24}$ menjadi $[10^{-9}]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24}$

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

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

Ini menunjukkan bahwa hasil kali kelarutan semua sulfida golongan III sudah dilampaui. Dalam tabel hasil kali kelarutan beberapa endapan sulfida dan hidroksida dapat dilihat bahwa

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

Dengan demikian untuk kation yang sama akan mengendap sebagai sulfida dahulu.

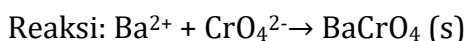
4.3.4 Golongan IV

Kation golongan ini (Ca^{2+} , Sr^{2+} dan Ba^{2+}) mengendap sebagai karbonatnya dalam suasana netral atau sedikit asam dengan adanya amonium klorida. Endapan yang terbentuk adalah BaCO_3 , CaCO_3 dan SrCO_3 yang semuanya berwarna putih. Garam logam alkali tanah yang digunakan untuk pemisahan satu sama lain ialah kromat, karbonat, sulfat dan oksalat.

Tabel 4. 1. Hasil kali kelarutan garam logam alkali tanah

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

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



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

4.3.5 Golongan V (Golongan sisa)

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

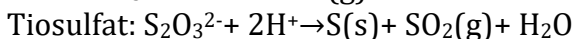
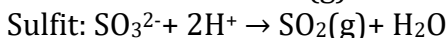
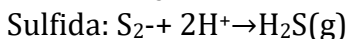
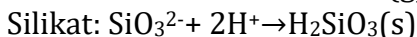
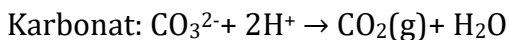
4.4 Pemeriksaan Anion

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

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

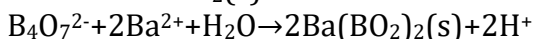
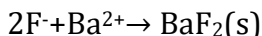
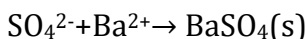
4.4.1 Anion 1

Anion golongan ini bereaksi dengan HCl(aq) menghasilkan gas atau endapan, yaitu karbonat, silikat, sulfida, sulfit, dan tiosulfat.



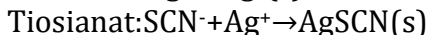
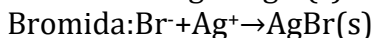
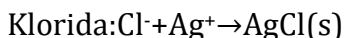
4.4.2 Anion 2

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



4.4.3 Anion3

Anion golongan ini tidak bereaksi dengan HCl(aq) maupun ion barium, namun membentuk endapan dengan ion perak dalam media asam nitrat encer. Anion golongan ini adalah klorida, bromida, iodida, dan tiosianat.



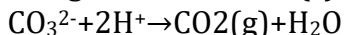
4.4.4 Anion4

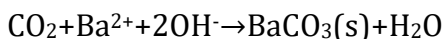
Anion-anion yang tidak bereaksi dengan pereaksi - pereaksi diatas dikelompokkan pada golongan ini, yaitu ionnitrit, nitrat, dan klorat.

Berikut ini adalah reaksi identifikasi beberapa anion yang umum.

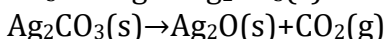
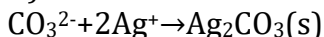
1. Karbonat, CO_3^{2-}

- a. Karbonat akan menghasilkan gas CO_2 dengan penambahan HCl(aq) . Gas CO_2 yang dihasilkan dapat diidentifikasi dengan mereaksikannya dengan airbarit ($\text{Ba(OH)}_2(\text{aq})$) sehingga menghasilkan $\text{BaCO}_3(\text{s})$.

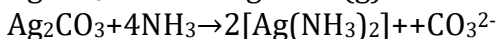




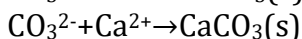
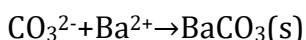
- b. Apabila direaksikan dengan AgNO_3 , karbonat akan membentuk endapan putih Ag_2CO_3 . Namun warna endapan akan berubah menjadi kuning atau coklat apabila pereaksinya berlebih atau dididihkan karena pembentukan perakoksida (Ag_2O).



Endapan Ag_2CO_3 akan larut dalam HNO_2 dan NH_3

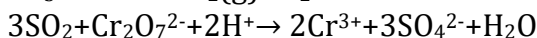
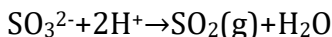


Endapan putih juga dapat terbentuk ketika direaksikan dengan barium klorida atau kalsium klorida.



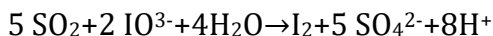
2. Sulfit, SO_3^{2-}

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

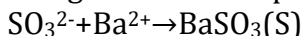


Cara lainnya adalah dengan membasahi kertas saring dengan kalium iodat dan larutan amilum. Keberadaan gas SO_2 dapat dikenali

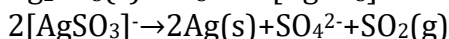
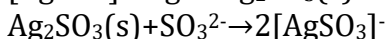
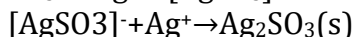
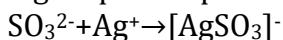
dengan munculnya warna biru pada kertas saring karena pembentukan kompleks iodine-amilum.



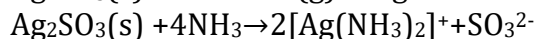
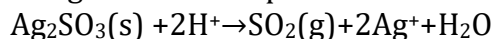
- b. Reaksi dengan barium klorida akan menghasilkan endapan putih barium sulfat.



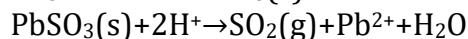
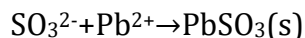
- c. Reaksi dengan AgNO_3 akan menghasilkan endapan putih Ag_2SO_3 (bertahap melalui pembentukan ion sulfitoargentat). Endapan ini akan larut pada penambahan reagen secara berlebih dan akan kembali mengendap sebagai logam perak apabila dididihkan.



- d. Endapan Ag_2SO_3 larut dalam asam nitrat encer dengan melepaskan gas SO_2 . Selain itu, endapan juga larut dalam ammonia menghasilkan kompleks diamminargentat.

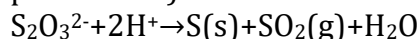


- e. Sulfit juga berreaksi dengan Pb asetat atau Pb nitrat menghasilkan endapan putih PbSO_3 yang larut dalam asam nitrat encer.

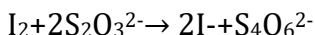


3. Tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

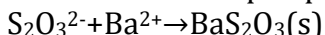
- a. Tiosulfat bereaksi dengan asam klorida encer menghasilkan sulfur dan gas SO_2 (melalui pemanasan).



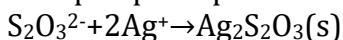
- b. Reaksi tiosulfat dengan larutan iodine merupakan reaksi penting pada titrasi iodometri. Reaksi ini menghasilkan iontetrationat.



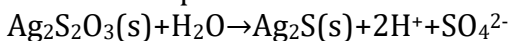
- c. Reaksi dengan barium klorida akan membentuk endapan putih barium tiosulfat.



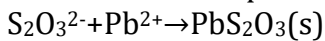
- d. Reaksi dengan perak nitrat membentuk endapan putih perak tiosulfat.



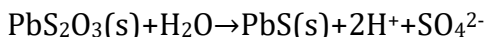
Endapan ini tidak stabil dan akan berubah menjadi kehitaman karena terdekomposisi membentuk peraksulfida.



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



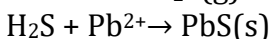
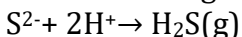
Apabila suspensi dididihkan, endapan akan menjadi gelap dan akhirnya membentuk endapan hitam Pb sulfida (PbS).



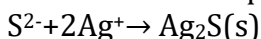
Reaksi diatas dapat digunakan untuk membedakan antara iontiosulfat dan ionsulfit.

4. Sulfida, S^{2-}

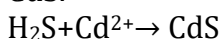
- a. Reaksi dengan HCl encer atau H_2SO_4 encer akan membebaskan gas hidrogen sulfida (H_2S). Gas ini dapat diidentifikasi melalui baunya yang khas. Selain itu, H_2S juga dapat menghitamkan kertas saring yang telah dibasahi dengan larutan Pb asetat sebagai akibat terbentuknya PbS.



- b. Reaksi dengan larutan AgNO_3 akan membentuk endapan hitam Ag_2S . endapan ini tidak larut dalam keadaan dingin, tetapi larut dalam asam nitrat encer panas.
- c. Reaksi dengan larutan Pb asetat akan membentuk endapan hitam PbS , sedangkan dengan larutan barium klorida tidak membentuk endapan.

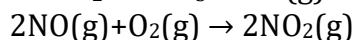
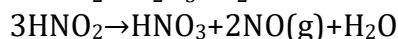
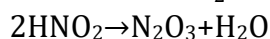
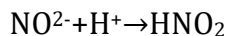


H_2S juga dapat dikenali dengan cara melewatkannya pada kertas saring yang telah dibasahi dengan larutan kadmium asetat, kertas saring akan berwarna kuning karena terbentuk CdS .



5. 2Nitrit, NO_2^-

- a. Reaksi dengan HCl encer
Penambahan asam secara hati-hati akan menghasilkan cairan biru pucat yang bersifat temporer dan melepaskan asap nitrogendioksida (NO_2) yang berwarna coklat. Cairan biru pucat menandakan terbentuknya asam nitrit bebas (HNO_2) atau anhidridanya (N_2O_3), sedangkan NO_2 terbentuk dari kombinasi NO dengan oksigen dari udara.



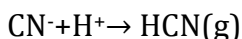
- b. Reaksi dengan barium klorida (BaCl_2) tidak membentuk endapan
- c. Reaksi larutan pekat dengan AgNO_3 menghasilkan endapan putih perak nitrit
- $$\text{NO}_2^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgNO}_2\text{(s)}$$

d.Reaksi dengan kalium permanganat (KMnO_4) dalam kondisi asam akan mengubah warna ungu permanganat menjadi tak berwarna

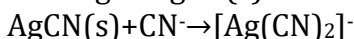
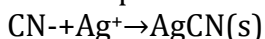
$$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$$

6. Sianida, CN^-

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



- b. Reaksi dengan AgNO_3 menghasilkan endapan putih AgCN yang akan segera larut dalam larutan sianida berlebih dengan membentuk ion kompleks disianoargentat(I) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

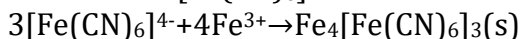
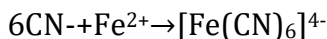


Perak sianida larut dalam larutan ammonia dan dalam larutan natrium tiosulfat, tetapi tidak larut dalam asam nitrat encer.

- c. Uji Prussian blue

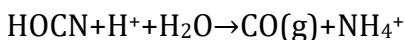
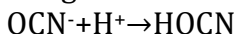
Uji ini sangat baik untuk mengidentifikasi adanya ion sianida. Larutan sianida ditambah dengan basa kuat NaOH , beberapa milliliter larutan besi (II) sulfat yang fresh ditambahkan, kemudian campuran dididihkan. Proses tersebut akan menghasilkan ion kompleks heksasianoferat(II). Apabila ditambah dengan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

hanya sedikit, maka yang teramati adalah larutan berwarna hijau.

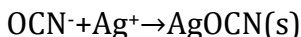


7. Sianat, OCN^-

- a. Dengan asam sulfat encer



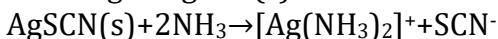
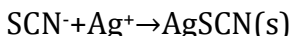
- b. Reaksi dengan AgNO_3 menghasilkan endapan putih keruh peraksianat, AgOCN yang larut dalam larutan ammonia dan dalam asam nitrat encer.



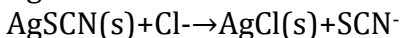
- c. Tidak membentuk endapan dengan barium klorida

8. Tiosianat, SCN^-

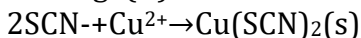
- a. Reaksi dengan AgNO_3 menghasilkan endapan putih keruh perak tiosianat, AgSCN yang larut dalam larutan ammonia tetapi tidak larut dalam asam nitrat encer.



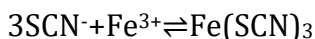
Jika dididihkan bersama dengan larutan NaCl , endapan akan berubah menjadi endapan putih AgCl .



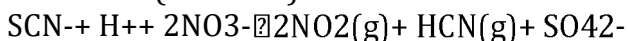
- b. Reaksi dengan larutan tembaga sulfat awalnya akan membentuk larutan berwarna hijau, kemudian berubah menjadi endapan hitam tembaga(II)tiosianat.



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

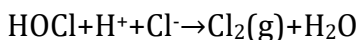
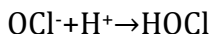


- d. Reaksi dengan asam nitrat encer disertai pemanasan akan mendekomposisi tiosianat menjadi nitrogen oksida dan asam sianida(**beracun**)

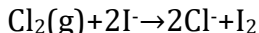


9. Hipoklorit, OCl^-

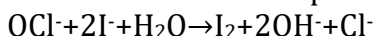
- a. HCl encer akan berreaksi dengan hipoklorit menghasilkan larutan berwarna kuning yang kemudian melepaskan gas klorin.



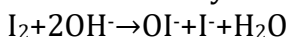
Pembentukan gas klorin dapat diidentifikasi dengan beberapa cara, diantaranya (a) warna hijau kekuningan dan baunya, (b) bleaching kertas lakmus basah, dan (c) mengubah warna kertas KI-amilum dari biru menjadi hitam.



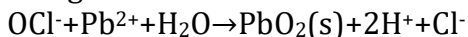
- b. Dengan kertas KI-amilum akan membentuk warna hitam kebiruan pada kondisi netral atau basa lemah karena terpisahnya iodine.



Jika larutan terlarut asam akan menghilangkan endapannya ion hipiodit dan iodide.



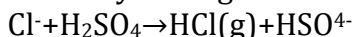
- c. Reaksi dengan larutan Pb asetat atau Pb nitrat menghasilkan Pb dioksida



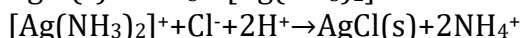
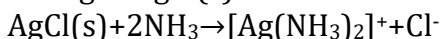
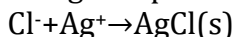
10. Klorida, Cl^-

- a. Reaksi dengan asam sulfat pekat akan menghasilkan gas hidrogen klorida. Gas HCl ini akan mengubah lakmus biru menjadi merah. Selain itu, gas ini juga dapat dikenali dari baunya yang tajam dan asapnya berwarna putih.

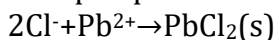
Reaksinya sebagai berikut:



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



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



4.5 Latihan

Dalam analisis kation secara sistematis dengan metode H_2S :

- Kation dibagi dalam berapa golongan?
- Sebutkan masing-masing 3 contoh kation yang termasuk ke dalam golongan
- tersebut!
- Bagaimana cara memisahkan kation-kation tersenut?

4.6 Tugas

Pelajari tabel pemisahan dan identifikasi kation golongan I, buatlah skema pemisahan golongan tersebut.

4.7 Rangkuman

Dalam analisa kualitatif yang dilakukan berdasarkan metode H_2S kation-kation diklasifikasikan dalam lima golongan berdasarkan sifat-sifat kation tersebut terhadap beberapa pereaksi. Pereaksi yang paling umum dipakai adalah HCl , H_2S , amonium sulfida dan amonium karbonat. Analisis kation memerlukan pendekatan yang sistematis,

dilakukan dengan dua cara yaitu pemisahan dan identifikasi. Pemisahan dilakukan dengan cara mengendapkan suatu kelompok kation dari larutannya. Kelompok kation yang mengendap dipisahkan dari larutan dengan cara sentrifus dan menuangkan filtratnya ke tabung uji yang lain. Larutan yang masih berisi sebagian besar kation kemudian diendapkan kembali membentuk kelompok kation baru. Jika dalam kelompok kation yang terendapkan masih berisi campuran.

Untuk anion, skema klasifikasi yang sistematis belum ada. Namun, beberapa upaya telah dilakukan untuk mengklasifikasikannya berdasarkan karakteristik reaksinya terhadap reagen tertentu.

BAB 5

TITRASI ASAM ATAU BASA

Oleh Aries Koes Sundoro

Bab ini membahas titrasi asam atau basa. Pembahasannya meliputi pengenalan zat-zat standar untuk titrasi asam atau basa, indikator titrasi asam atau basa, pembuatan kurva titrasi asam-basa, serta contoh-contoh penerapan titrasi asam-basa.

5.1 Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa diharapkan mampu menjelaskan prinsip-prinsip titrasi asam atau basa, penggunaan zat-zat standar untuk keperluan titrasi asam-basa, penggunaan indikator titrasi asam-basa, membuat dan menafsirkan kurva titrasi asam-basa, serta menghitung, menganalisis, dan menyimpulkan data-data hasil titrasi asam-basa.

5.2 Pendahuluan

Titrasi asam atau basa adalah penentuan kadar suatu larutan basa dengan larutan asam yang diketahui kadarnya. Atau sebaliknya, penentuan kadar suatu larutan asam dengan larutan basa yang diketahui, dengan didasarkan pada reaksi netralisasi.



Gambar 5. 1. Rangkaian Titrasi

Titrasi harus dilakukan hingga mencapai titik ekuivalen, yaitu keadaan saat asam dan basa tepat habis bereaksi secara stoikiometri. Titik ekuivalen umumnya dapat ditandai dengan perubahan warna dari indikator. Titik akhir titrasi, di sisi lain, adalah titik di mana titrasi harus dihentikan tepat ketika indikator berubah warna.

Untuk memperoleh hasil titrasi yang tepat, maka selisih antara titik akhir titrasi dengan titik ekuivalen harus diusahakan seminimal mungkin. Hal ini dapat diupayakan dengan memilih indikator yang tepat pada saat titrasi, yakni indikator yang mengalami perubahan warna atau trayek pH di sekitar titik ekuivalen.

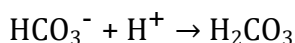
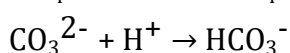
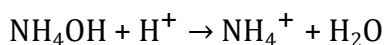
Titrasi asam-basa terdiri atas: titrasi asam kuat dengan basa kuat, titrasi asam kuat dengan basa lemah, dan titrasi asam lemah dengan basa kuat.

- Asam dan garam dari basa lemah dapat dititrasi dengan larutan baku- basa. Proses ini dinamakan alkalimetri.

- Basa dan garam dari asam lemah dapat dititrasi dengan larutan baku- asam. Proses ini dinamakan asidimetri.

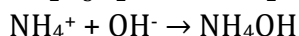
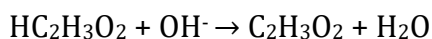
a. Asidimetri

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



b. Alkalimetri

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



c. Larutan Standar

Larutan standar merupakan larutan yang konsentrasinya diketahui secara tepat, dan larutan standar ini bertindak sebagai titran atau larutan penitrasi.

Larutan Baku Primer : Larutan Baku yang telah diketahui konsentrasi sebenarnya

Larutan Baku Sekunder : Larutan Baku yang konsentrasinya perlu ditetapkan terlebih dahulu dengan jalan pembakuan menggunakan larutan baku primer.

Zat-zat yang dapat dibuat larutan standard primer harus memenuhi beberapa syarat antara lain : zat harus dapat dibuat sangat murni, zat tidak mudah berubah (higroskopis, terurai dll), larutannya stabil, tidak mudah berubah (terjadi reaksi redoks, terurai dll). Larutan NaOH dan KOH yang sering digunakan dalam titrasi asam-basa bukanlah larutan standar primer, karena zat ini mengandung karbonat (hasil reaksi dengan CO_2 di udara) dan mudah menyerap uap air dari udara (higroskopis). Larutan standar yang didapat dari zat padat yang kemurniannya rendah seperti NaOH dan KOH disebut dengan larutan standar sekunder. Larutan ini harus distandarisasi terlebih dahulu dengan larutan standar primer, misalnya dengan kalium hidrogen ftalat, sebelum digunakan dalam suatu proses titrasi. Standarisasi adalah titrasi yang dilakukan untuk menentukan konsentrasi yang tepat dari calon larutan standar.

Baku Primer umumnya ada 2 bentuk:

- a. Baku primer berupa senyawa bentuk KRISTAL, ditimbang seksama kemudian langsung dititrasi.
- b. Baku Primer berupa senyawa bentuk LARUTAN, dipipet seksama kemudian dititrasi.

Perhitungan pembakuan:

a. Baku Primer Larutan

Mgrek Baku Primer = Mgrek Baku Sekunder

$V_1 N_1$ Baku Primer = $V_2 N_2$ Baku Sekunder

b. Baku Primer Kristal

B. Mgrek Baku Primer = Mgrek Baku Sekunder

$\frac{a}{MR} \times \text{valensi} = V_2 N_2$ Baku Sekunder

**Catatan:*

Titrasi asam atau basa harus bebas CO₂ karena karbon dioksida (CO₂) dapat memengaruhi titik akhir titrasi.

Alasannya:

1. CO₂ dari udara dapat larut dalam air dan membentuk asam karbonat (H₂CO₃).
2. Karbon dioksida yang berlebihan dalam sampel dapat membuatnya semakin asam seiring berjalannya waktu.
3. Titran kaustik (dasar) dapat terkontaminasi oleh karbonat karena penyerapan karbon dioksida dari udara di sekitar.
4. Akibatnya, titran mengandung karbonat dan ion hidroksida.

5.3 Hubungan pH Pada Titrasi asam atau basa

Pada proses titrasi asam-basa menunjukkan perubahan pH larutan selama proses titrasi asam dengan basa, atau sebaliknya. Bentuk kurva titrasi memiliki karakteristik tertentu yang bergantung pada kekuatan dan konsentrasi asam dan basa yang bereaksi.

- a. Titrasi asam kuat dengan basa kuat atau sebaliknya
 - ❖ Larutan penitrasi adalah basa kuat.
 - ❖ Perubahan pH pada daerah 4-10.
 - ❖ Titik ekuivalen pada pH 7.

- ❖ Indikator yang digunakan adalah PP (phenoftalein), MR (metil red), MO (metil orange).
Contoh: HCl dengan NaOH.
- b. Titrasi asam kuat dengan basa lemah atau sebaliknya
 - ❖ Larutan penitrasi adalah basa lemah.
 - ❖ Perubahan pH pada daerah 4-7.
 - ❖ Titik ekuivalen pada pH 5-6.
 - ❖ Indikator yang digunakan adalah MR (metil red).
Contoh: HCl dengan NH_4OH .
- c. Titrasi basa kuat dengan asam lemah atau sebaliknya
 - ❖ Larutan penitrasi adalah asam lemah.
 - ❖ Perubahan pH pada daerah 7-10.
 - ❖ Titik ekuivalen pada pH 8-9.
 - ❖ Indikator yang digunakan adalah PP (fenolftalein).
Contoh: NaOH dengan CH_3COOH .

5.4 Indikator Titrasi Asam-Basa

Untuk mengidentifikasi sifat asam basa larutan, selain menggunakan kertas lakmus kita juga dapat menggunakan larutan yang berfungsi sebagai larutan indikator. Larutan indikator adalah larutan kimia yang akan berubah warna dalam lingkungan tertentu. Karena kemampuannya mengubah warna, larutan indikator berfungsi untuk mengamati kondisi asam dan basa.

Identifikasi larutan di laboratorium dapat melibatkan empat jenis larutan indikator yang berbeda, yaitu fenolftalein, metil merah, metil orange, dan bromtimol biru. Larutan indikator ini berbeda secara signifikan dari indikator lakmus biasa. Warna yang dihasilkan oleh indikator khusus ini saat berinteraksi dengan zat asam dan basa bisa sangat sulit dipertahankan. Misalnya, larutan fenolftalein. Larutan ini tampak tidak berwarna dalam kondisi asam, berwarna merah dalam kondisi basa, dan

tidak berwarna lagi dalam kondisi netral. Oleh karena itu, jika hanya mengandalkan larutan fenolftalein, maka tidak cukup untuk menentukan apakah suatu larutan bersifat asam atau netral.

Larutan metil merah berfungsi untuk membedakan antara larutan asam dan netral. Ketika metil merah ditambahkan ke larutan asam, larutan tersebut akan tetap berwarna merah, sedangkan larutan netral ditandai dengan warna kuning. Meskipun demikian, penting untuk dicatat bahwa larutan basa juga akan tampak kuning ketika ditambah dengan metil merah. Oleh karena itu, tidak layak untuk menggunakan metil merah untuk menentukan apakah suatu larutan bersifat netral atau basa. Untuk informasi lebih lanjut, lihat bagan warna lingkungan di bawah ini.

Tabel 5. 1. Indikator Asam Basa

Nama Indikator		Perubahan Warna		Range pH
Indoneisa	Inggris	Dari	Ke	
Timol Biru	Thymol Blue	Merah	Kuning	1,2 -2,8
2,6 Dinitrofenol	2,6 Dinitrophenol	Tak berwarna	Kuning	2,0 - 4,0
Metil Kuning	Methyl Yellow	Merah	Kuning	2,9 - 4,0
Bromofenol Biru	Bromphenol Blue	Kuning	Biru	3,0 - 4,6
Metil Jingga	Methyl Orange	Merah	Kuning	3,1 - 4,4
Bromkresol Hijau	Bromcresol Green	Kuning	Biru	3,8 - 5,4
Metil Merah	Methyl Red	Merah	Kuning	4,2 - 6,2
Lakmus	Litmus	Merah	Biru	5,0 - 8,0
Metil Merah ungu	Methyl Purple	ungu	Hijau	4,8 - 5,4
p-Nitrofenol	p-Nitrophenol	Tak berwarna	Kuning	5,6 - 7,6
bromtimol biru	Bromthymol Blue	Kuning	Biru	6,0 - 7,6
Fenol Merah	Phenol Red	Kuning	Biru	6,8 - 8,4
Fenolftalein	Phenolphthalein	Tak berwarna	Merah	8,0 - 9,6
Timolftalein	Thymolphthalein	Tak berwarna	Biru	9,3 10,6
Alizarin Kuning R	Alizarin Yellow R	Kuning	Violet	10,1 - 12,0
1,3,5-Trinitrobenzena	1,3,5-Trinitrobenzene	Tak berwarna	Orange	12,0 14,0

5.5 Latihan

1. Hitung Molaritas dari 30 gram NaOH dalam 200 mL pelarut!
2. Berapakah bobot yang perlu ditimbang untuk membuat larutan NaOH 0,5 M sebanyak 500 mL?
3. Sebanyak 750 mL larutan NaOH dibuat dengan cara melarutkan 20 gram NaOH, maka berapakah Normalitasnya?
4. Berapa gram NaOH yang diperlukan ditimbang untuk membuat larutan NaOH 0,1 N?

5.6 Tugas

1. Berapakah HCl 37% yang dibutuhkan untuk membuat HCl 0,1 N sebanyak 500 mL, jika $B_j = 1,19$ gram/mL!
2. Sebanyak 200 mg Na_2CO_3 anhidrat dilarutkan dengan 25 mL aquadest. Pipet 5 mL larutan ke dalam erlenmeyer dan tambahkan 3 tetes indikator merah metil. Larutan kemudian dititrasi dengan HCl sampai terjadi perubahan warna. Volume HCl yang diperlukan adalah 7,7 mL.
 $1 \text{ mL HCl } 1 \text{ N} \sim 52,99 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$
3. Sebanyak 1 gram sampel yang mengandung NaHCO_3 dilarutkan dengan 100 mL aquadest. Sebanyak 10 mL larutan dipipet ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan beberapa tetes indikator jingga metil. Berapa mg kandungan NaHCO_3 pada sampel jika titrasi memerlukan HCl sebanyak 10,8 mL?
 $1 \text{ mL HCl } 0,5 \text{ N} \sim 42,00 \text{ mg NaHCO}_3$
4. Sebanyak 0,5 gram sampel yang mengandung asam oksalat dilarutkan ke dalam 100 mL aquadest bebas CO_2 . Sebanyak 25 mL larutan dititrasi menggunakan NaOH dengan indikator PP 1%. Berapa mg kandungan

asam oksalat pada sampel jika titrasi memerlukan NaOH sebanyak 8,3 mL.

1 mL NaOH 1 N ~ 63,04 mg $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$

5.7 Rangkuman

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

Ketika titik ekuivalen tercapai, penambahan asam atau basa dalam jumlah sedikit saja akan mengakibatkan perubahan pH yang signifikan. Perubahan pH yang signifikan ini sering diidentifikasi menggunakan bahan yang disebut indikator, yaitu senyawa organik yang berubah warnanya dalam interval pH tertentu.

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

DAFTAR PUSTAKA

- Lukum, Astin. 2022. Buku Ajar Dasar-Dasar Kimia Analitik. Universitas Negeri Gorontalo.
- Alauhdin, M. 2020. Buku Ajar Kimia Analitik Dasar. Unnes Press.

BAB 6

OKSIDIMETRI

Oleh Aries Koes Sundoro

6.1 Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu memahami mengenai prinsip titrasi oksidimetri

6.2 Pendahuluan

Titrasi oksidimetri merupakan salah satu teknik dalam kimia analitik yang digunakan untuk mengukur konsentrasi suatu senyawa kimia (analit) dengan merujuk pada reaksi redoks yang berlangsung antara analit dan zat titran yang mengalami proses oksidasi atau reduksi. Titrasi oksidimetri berlandaskan pada prinsip fundamental reaksi redoks, di mana oksidasi berarti kehilangan elektron dan reduksi berarti penambahan elektron. Pada titrasi oksidimetri, titran akan bereaksi dengan analit melalui proses redoks, dan variasi jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi dapat dimanfaatkan untuk menentukan konsentrasi analit. Terdapat dua metode untuk menghitung reaksi oksidasi reduksi:

1. Berdasarkan jumlah mol dalam persamaan stoikiometri.
2. Berdasarkan jumlah elektron yang terlibat dalam senyawa oksidator yang dikenal dengan berat ekuivalen.

Istilah oksidasi merujuk pada setiap perubahan kimia yang melibatkan peningkatan biloks, sementara reduksi digunakan untuk setiap penurunan biloks. Oksidator adalah senyawa di mana atom yang terdapat mengalami penurunan biloks. Sebaliknya, dalam reduktor, atom yang ada mengalami peningkatan biloks.

Dalam berbagai prosedur analitik, analit terdapat dalam berbagai keadaan oksidasi dan perlu diubah menjadi keadaan oksidasi yang tunggal sebelum titrasi dilakukan. Reagen redoks yang dipakai harus dapat mengonversi analit secara menyeluruh dan cepat ke dalam bentuk oksidasi yang diinginkan.

Indikator yang dipakai dalam titrasi oksidasi-reduksi ini umumnya adalah senyawa organik yang mampu teroksidasi atau tereduksi secara bergantian dan mengalami perubahan warna saat terjadi perubahan derajat oksidasi. Pada dasarnya indikator ini perlu teroksidasi atau tereduksi pada titik ekuivalen titrasinya. Jika kita melakukan titrasi pada larutan reduktor, indikator yang digunakan haruslah juga reduktor, tetapi yang memiliki kekuatan lebih lemah. Jadi lebih sulit dioksidasi dibandingkan dengan zat yang dititrasi. Indikatornya akan teroksidasi (mengalami perubahan warna) ketika sampelnya sudah atau hampir seluruhnya teroksidasi.

Ketentuan pemilihan indikator untuk titrasi redoks adalah indikator tersebut harus mengalami perubahan warna pada atau sekitar nilai potensial sel titik ekivalensi. Contoh-contoh titrasi redoks meliputi permanganometri, dikromatometri, bromatometri, iodometri, serta iodimetri. Titrasi redoks melibatkan reaksi reduksi dan oksidasi antara analit dan titrant. Titrasi redoks sering digunakan untuk menentukan kadar logam atau senyawa yang berperan sebagai oksidator atau reduktor.

6.3 Berbagai Jenis Oksidimetri

Oksidimetri merupakan metode titrasi redoks menggunakan larutan baku yang berfungsi sebagai oksidator, dan tergantung pada jenis oksidatornya, oksidimetri terbagi menjadi beberapa kategori yaitu:

1) Permanganometri

Titrasi permanganometri adalah titrasi yang dilakukan berdasarkan reaksi dengan kalium permanganat (MnO_4^-). Reaksi ini berkaitan dengan proses oksidasi dan reduksi. Apa yang berlangsung antara KMnO_4^- dan suatu bahan tertentu. Dalam reaksi permanganometri ini, ion MnO_4^- berfungsi sebagai agen pengoksidasi yang kuat. Ion MnO_4^- akan bertransformasi menjadi ion Mn^{2+} di lingkungan asam.

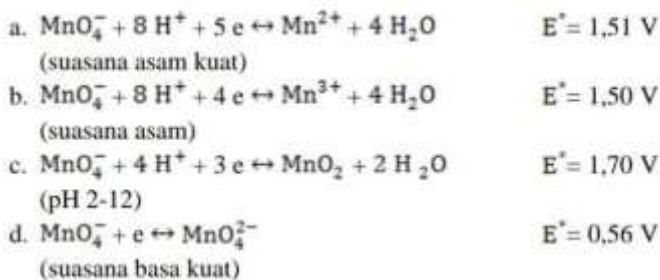
Kalium permanganat (KMnO_4^-) adalah oksidator yang mudah diakses, ekonomis, dan tidak memerlukan indikator (autoindikator) untuk menunjukkan perubahan warna yang terjadi. Oleh karena itu, satu tetes larutan KMnO_4^- 0,1 N sudah cukup untuk menghasilkan warna merah muda yang jelas. Jika titik ekuivalen belum dicapai, maka warna tersebut akan lenyap saat dihomogenkan kembali. Ketika warna larutan analit bertransisi menjadi merah muda dan warna tersebut tetap stabil atau tidak menghilang (relatif permanen), maka proses titrasi dapat dihentikan atau telah mencapai titik akhir titrasi.

Kalium permanganat bukanlah larutan baku primer, sehingga larutan KMnO_4^- perlu distandarisasi, di antaranya dengan arsen(III) oksida (As_2O_3) dan natrium oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Permanganometri bisa digunakan untuk menentukan kadar besi, kalsium, dan hidrogen peroksida. Dalam penentuan besi, biji besi pertama-tama dilarutkan dalam asam klorida, selanjutnya seluruh besi direduksi menjadi Fe^{2+} , kemudian dititrasi menggunakan metode permanganometri. Dalam penetapan kalsium,

pertama kalsium diendapkan sebagai kalsium oksalat, selanjutnya endapan tersebut dilarutkan dan oksalatnya dititrasi menggunakan permanganat.

Permanganat bereaksi dalam berbagai cara, karena mangan dapat berada pada keadaan oksidasi +2, +3, +4, +6, dan +7. Larutan permanganat memiliki warna ungu, jika titrasi dilakukan pada larutan yang tidak berwarna, tidak diperlukan indikator. Akan tetapi, jika larutan permanganat yang dipakai dalam kondisi encer, maka dapat dilakukan penambahan indikator. Beberapa indikator yang bisa digunakan antara lain feroin dan asam N-fenil antranilat.

Interaksi antara larutan kalium permanganat (KMnO_4^-) dan suatu agen reduktor dapat menghasilkan senyawa mangan (Mn^{2+}) dengan berbagai jenis bilangan oksidasi. Oleh karena itu, jumlah bilangan oksidasi mangan (Mn^{2+}) yang terbentuk bergantung pada pH larutan, seperti yang terjadi pada reaksi reduksi di bawah ini:



Pada reaksi (a) dan (d) tampak kurang stabil jika dibandingkan dengan reaksi (b) dan (c). Oleh karena itu, larutan standar KMnO_4^- akan bertransformasi menjadi ion Mn^{2+} dalam kondisi asam, sedangkan dalam kondisi basa akan berubah menjadi mangan dioksida (MnO_2). Larutan kalium permanganat (KMnO_4^-) dikategorikan sebagai larutan standar sekunder karena larutan ini mudah

terdegradasi jika terpapar cahaya, suhu tinggi, serta asam atau basa. Oleh karena itu, larutan kalium permanganat (KMnO_4^-) perlu distandarisasi terlebih dahulu sebelum dipakai untuk analisis kimia.

2) Serimetri

Serimetri merupakan penentuan konsentrasi reduktor dengan memanfaatkan larutan serium (IV) sulfat sebagai titran. Titrasi dapat dilakukan dalam kondisi asam, karena pada kondisi netral terdapat endapan hidroksida serium (IV) atau garamnya.

Serium dapat memiliki 2 tingkat oksidasi, yaitu +4 dan +3. Pada tingkat oksidasi +4, ia berfungsi sebagai oksidator yang kuat, $\text{Ce}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. Ion seri sebagai titran umumnya dipakai dalam larutan asam kuat karena pada larutan asam lemah akan terjadi hidrolisis. Keunggulan senyawa seri sebagai agen pengoksidasi adalah:

1. Terdapat hanya satu tingkat valensi, yaitu ion seri (III) (Ce^{3+}), ketika ion seri (IV) mengalami reduksi, sampai pada stoikiometri tertentu dan sederhana.
2. Merupakan oksidator yang kuat dan tingkat daya oksidasinya dapat disesuaikan dengan pemilihan asam yang digunakan.
3. Larutan asam sulfat ion seri (IV) sangat stabil dan dapat disimpan dalam jangka waktu lama tanpa adanya perubahan konsentrasi. Larutan dalam asam nitrit atau asam perklorat mengalami penguraian secara perlahan.
4. Ion klorida pada konsentrasi moderat, tidak teroksidasi secara langsung meskipun ada besi. Larutan seri dalam asam klorida akan kehilangan stabilitas jika konsentrasi asamnya melebihi 1N. Meskipun ion seri (IV) memiliki warna kuning,

warna ini tidak mengganggu pembacaan buret, kecuali jika konsentrasinya melebihi 0,1 N ion besi (III) yang tidak berwarna

3) Iodimetri (Titration Langsung)

Iodimetri adalah titration langsung dan merupakan metode penentuan kuantitatif yang didasarkan pada jumlah I_2 yang bereaksi dengan sampel atau terbentuk dari reaksi antara sampel dan ion iodida.

Iodimetri merupakan titration redoks yang menggunakan I_2 sebagai titrator. Titration iodimetri merupakan titration redoks yang memanfaatkan standar iodium sebagai tiran dalam kondisi netral atau sedikit asam. Larutan I_2 disiapkan dengan menimbang I_2 murni dan melarutkannya, kemudian distandarisasi menggunakan As_2O_3 dan reaksi yang berlangsung adalah:

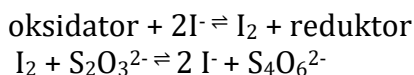


Beberapa penggunaan Titration Iodimetri

Analit	Reaksi
Bromat	$BrO_3^- + 6H^+ + 6I^- \rightleftharpoons Br^- + 3I_2 + 3H_2O$
Klor	$Cl_2 + 2I^- \rightleftharpoons 2Cl^- + I_2$
Tembaga	$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI + 2I^-$
Dikromat	$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$
Hidrogen Peroksida	$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$

4) Iodometri (Titration tak langsung)

Iodometri adalah titration yang memanfaatkan larutan $Na_2S_2O_3$ sebagai titran untuk menentukan kadar iodium yang terlepas dalam suatu reaksi redoks. Reaksi yang berlangsung adalah:



Titik akhir titrasi ditentukan dengan bantuan indikator kanji, yang ditambahkan segera sebelum titik akhir tercapai. Warna biru pada kompleks iodium kanji akan menghilang ketika titik akhir tercapai.

Larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ merupakan standar sekunder karena sifatnya tidak stabil terhadap oksidasi dari udara, dan kondisi asam.

Beberapa Penggunaan Titrasi Iodometri

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

5) Bromatometri

Bromatometri adalah titrasi redoks yang memanfaatkan ion kromat sebagai larutan standar. Kalium bromat adalah oksidator yang sangat kuat dengan nilai potensial reduksi standar sebesar 11,22 volt. Reaksi reduksi yang berlangsung adalah:



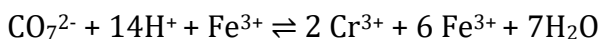
Titrasi bromatometri dapat diterapkan untuk titrasi langsung pada berbagai reduktor seperti As(III), Fe(II), atau senyawa sulfida organik. Contoh reaksi yang terjadi antara As(III) dan ion bromat dalam titrasi langsung adalah:



6) Dikromatometri

Titrasi dikromatometri merupakan jenis titrasi oksidasi-reduksi yang memanfaatkan senyawa dikromat

sebagai oksidator yang akan bertransformasi menjadi kation Cr^{3+} , dengan reaksi seperti di bawah ini:



Kalium dikromat memiliki kelebihan dibandingkan kalium permanganat. Pertama, larutannya sangat stabil dan mudah didapat dalam bentuk yang cukup bersih. Untuk menghasilkan larutan standar, dapat dilakukan dengan menimbang secara langsung. Kedua, larutan itu dapat dimanfaatkan sebagai standar utama dan harganya terjangkau.

6.4 Prinsip Kerja Titrasi Redoks

Reaksi redoks atau reaksi reduksi oksidasi adalah reaksi yang melibatkan pengambilan dan pelepasan elektron. Pada setiap reaksi redoks, jumlah elektron yang hilang oleh zat pereduksi harus setara dengan jumlah elektron yang diperoleh oleh zat pengoksidasi. Ada dua metode untuk menyeimbangkan persamaan reaksi redoks, yaitu metode bilangan oksidasi dan metode setengah reaksi (metode ion elektron). Hubungan antara reaksi redoks dan perubahan energi adalah sebagai berikut: Reaksi redoks melibatkan pemindahan elektron; aliran listrik adalah gerakan elektron; reaksi redoks dapat menghasilkan aliran listrik, contohnya: sel Galvani; aliran listrik dapat memicu reaksi redoks, seperti pada sel elektrolisis. Sel Galvani dan sel elektrolisis merupakan jenis sel elektrokimia.

6.5 Indikator Titrasi Redoks

Indikator yang dipakai dalam titrasi oksidasi-reduksi ini biasanya adalah senyawa organik yang dapat mengalami oksidasi atau reduksi secara reversibel dan akan berubah warna saat terjadi perubahan tingkat oksidasinya. Secara

prinsip, indikator ini perlu mengalami oksidasi atau reduksi di titik ekuivalen titrasinya. Jika kita melakukan titrasi pada larutan reduktor, indikator yang digunakan haruslah reduktor yang lebih lemah. Oleh karena itu, lebih sulit untuk dioksidasi dibandingkan dengan zat yang dititrasi. Indikatornya hanya berubah warna (teroksidasi) setelah cuplikannya telah atau hampir seluruhnya teroksidasi. Indikator yang dipakai untuk menunjukkan titik akhir titrasi redoks, yaitu :

1. Indikator otomatis, yaitu indikator yang berasal dari diri sendiri pereaksinya sendiri. Contoh: KMnO_4
2. Indikator khusus, misalnya indikator kanji untuk yodium.
3. Indikator redoks, contohnya adalah indikator yang dapat menunjukkan warna yang berbeda dalam kondisi tereduksi dan teroksidasi. Contoh asam difenil amina dan ferroin.

Tabel 6. 1. Potensial Transisi Beberapa Indikator Redoks

Indikator	Warna Red	Warna Ox	
Metilen biru	Tak berwarna	Biru	
Difenilamin	Tak berwarna	Ungu	
As. Difenilamin	Tak berwarna	Merah - Ungu	
Erioglausin A	Kuning	Biru kemerahan	
Feroin	Merah	Biru muda	

6.6 Latihan

1. Jelaskan prinsip metode iodometri secara lengkap prinsip redoks serta larutan standard yang digunakan!
2. Mengapa penambahan indikator kanji mendekati titik akhir titrasi pada iodometri?
3. Bagaimana cara membuat larutan standar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N 500 ml!

6.7 Tugas

1. Jelaskan perbedaan antara iodometri dan iodimetri!
2. Bagaimana membuat indikator kanji 1 % sebanyak 100 ml!
3. Mengapa pada titrasi iodimetri menggunakan indikator kanji?

6.8 Rangkuman

Titrasi oksidimetri merupakan salah satu teknik dalam kimia analitik yang digunakan untuk mengukur konsentrasi suatu senyawa kimia (analit) dengan merujuk pada reaksi redoks yang berlangsung antara analit dan zat titran yang mengalami proses oksidasi atau reduksi.

Istilah oksidasi merujuk pada setiap perubahan kimia yang melibatkan peningkatan biloks, sementara reduksi digunakan untuk setiap penurunan biloks. Oksidator adalah senyawa di mana atom yang terdapat mengalami penurunan biloks. Sebaliknya, dalam reduktor, atom yang ada mengalami peningkatan biloks.

Indikator yang dipakai dalam titrasi oksidasi-reduksi ini umumnya adalah senyawa organik yang mampu teroksidasi atau tereduksi secara bergantian dan mengalami

perubahan warna saat terjadi perubahan derajat oksidasi. Pada dasarnya indikator ini perlu teroksidasi atau tereduksi pada titik ekuivalen titrasinya.

Ketentuan pemilihan indikator untuk titrasi redoks adalah indikator tersebut harus mengalami perubahan warna pada atau sekitar nilai potensial sel titik ekivalensi. Contoh-contoh titrasi redoks meliputi permanganometri, dikromatometri, bromatometri, iodometri, serta iodimetri.

DAFTAR PUSTAKA

- Day, R. A & A. L. Underwood. 2002. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.
- DAY, R.A., Jr; Underwood, A.L. 1986. *Analisa Kimia Kuantitatif*. Jakarta:Erlangga.
- Lukum, A., Isa, I., Iyabu, H & Kunusa, R, W. 2022. *Dasar-Dasar Kimia Analitik*. Jawa Timur :Uwais Inspirasi Indonesia
- Pudjaatmaka, A, J & Setiono, L. 1994. *Buku Ajar Vogel: Kimia Analissi Kuantitatif Organik*. Jakarta: EGG.
- Rohmah, J & Rini, S, C. 2019. *Buku Ajar Kimia Anlisis*. Jawa Timur: UMSIDA Press
- Sumardjo. 2006. *Pengantar Kimia*. Jakarta: EGG.

BAB 7

ARGENTOMETRI

Oleh Bekti Nugraheni

7.1 Tujuan Pembelajaran

Setelah membaca bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

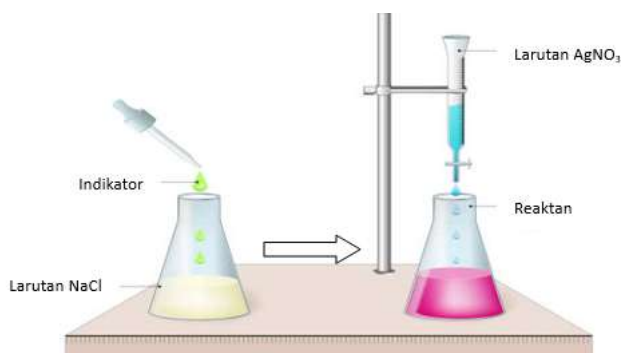
- Memahami konsep dasar titrasi argentometri
- Memahami dan membedakan berbagai metode titrasi argentometri
- Menggunakan metode argentometri untuk analisis senyawa obat.

7.2 Pendahuluan

Argentometri adalah salah satu teknik analisis kimia yang digunakan untuk mengukur konsentrasi ion tertentu dalam sampel, dengan memanfaatkan sifat reaksi pengendapan ion perak (Ag^+) dengan ion-halida seperti klorida (Cl^-), bromida (Br^-), iodat (I^-), tiosianat, dan sianida. Teknik ini termasuk dalam metode titrasi pengendapan, dimana proses titrasi dilakukan hingga titik ekuivalen tercapai, yaitu ketika jumlah ion perak yang ditambahkan sudah cukup untuk mengendapkan seluruh ion yang dianalisis.

Prinsip dasar dari argentometri adalah reaksi pengendapan antara ion perak (Ag^+) dan ion-halida yang membentuk senyawa tidak larut, seperti perak klorida (AgCl), perak bromida (AgBr), dan perak iodat (AgIO_3).

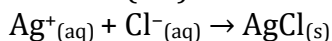
Senyawa ini memiliki kelarutan yang sangat rendah, sehingga terbentuk endapan putih (AgCl) yang dapat diamati selama titrasi. Pereaksi pengendap yang banyak digunakan dalam titrasi pengendapan adalah perak nitrat, yang dikenal dengan titrasi argentometri. Pada Gambar 9.1 menunjukkan susunan alat untuk titrasi argentometri.



Gambar 7. 1. Titrasi Argentometri

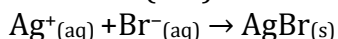
Reaksi yang umum terjadi dalam titrasi argentometri adalah sebagai berikut:

1). Titrasi dengan ion klorida (Cl^-):



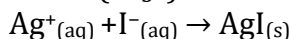
Pada reaksi ini, ion perak (Ag^+) bereaksi dengan ion klorida (Cl^-) dalam larutan untuk membentuk endapan perak klorida (AgCl) yang tidak larut.

2). Titrasi dengan ion bromida (Br^-):



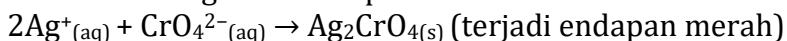
Ion perak bereaksi dengan ion bromida (Br^-) menghasilkan endapan perak bromida (AgBr).

3). Titrasi dengan ion iodat (IO_3^-):



Reaksi ini menghasilkan endapan perak iodida (AgI), yang juga tidak larut dalam air.

- 4). Titrasi dengan ion kromat (CrO_4^{2-}) (untuk mendeteksi titik akhir), dalam beberapa titrasi argentometri, indikator seperti kromat kalium (K_2CrO_4) sering digunakan. Reaksi ini terjadi ketika ion perak mulai bereaksi dengan kromat pada titik akhir titrasi:



Pada titik akhir titrasi, ketika semua ion halida (Cl^- , Br^- , atau I^-) telah bereaksi dengan ion perak, ion perak yang tersisa akan bereaksi dengan kromat untuk membentuk endapan merah perak kromat (Ag_2CrO_4), yang menandakan titik akhir titrasi.

Selain itu, dalam titrasi argentometri, pemilihan indikator yang tepat sangat penting. Salah satu indikator yang sering digunakan adalah indikator kromat (K_2CrO_4), yang berfungsi untuk menunjukkan titik akhir titrasi dengan perubahan warna dari kuning menjadi merah bata saat ion perak berlebih. Secara umum, argentometri digunakan untuk analisis kuantitatif dengan hasil yang presisi dan dapat diterapkan pada berbagai bidang, seperti pengujian kualitas air, makanan, farmasi, analisis kandungan logam dalam sampel, dan kontrol kualitas produk dari industri kimia.

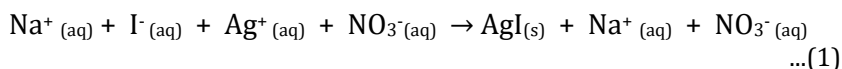
7.3 Kurva Titrasi Argentometri

Kurva Titrasi Argentometri menggambarkan hubungan antara volume titran (larutan yang ditambahkan, biasanya mengandung ion perak Ag^+) dan perubahan konsentrasi ion halida (Cl^- , Br^- , atau I^-) dalam larutan sampel selama proses titrasi. Dengan kurva titrasi argentometri perubahan yang terjadi pada titrasi pengendapan akan dapat diamati. Seperti diketahui untuk membuat kurva titrasi asam-basa, dibuat plot antara pH atau $-\log [\text{H}^+]$ terhadap volume titran. Dengan cara yang sama, maka dapat membuat kurva titrasi

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

1) Kurva titrasi untuk anion tunggal

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



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

- a) Sebelum penambahan titran Sebelum AgNO_3 ditambahkan, konsentrasi I^- sama dengan 0,050 M dan konsentrasi Ag^+ sama dengan 0,1000 M.

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

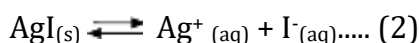
karena belum ditambahkan larutan AgNO_3 maka konsentrasi Ag^+ tidak dapat dihitung.

- b) Penambahan AgNO_3 sebelum titik ekuivalen

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

$$\begin{aligned}
 [Na] &= \frac{\text{jumlah mmol NaI setelah penambahan AgNO}_3}{\text{volume campuran}} \\
 &= \frac{\text{jumlah mmol Na awal} - \text{jumlah setelah mmol AgNO}_3 \text{ yang ditambahkan}}{\text{volume campuran}} \\
 &= \frac{(50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ M}) - (5,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M})}{50,00 \text{ mL} + 50,00 \text{ mL}} = 3,64 \times 10^{-2} \text{ M}
 \end{aligned}$$

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



Berdasarkan persamaan reaksi 2, [I⁻] = [Ag⁺] maka konsentrasi ion iodida sekarang dapat ditulis sebagai:

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

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

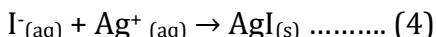
$$K_{sp} \text{ AgI} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

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

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

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

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



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

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

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

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

Karena $2,2 \times 10^{-15} \ll 3,64 \times 10^{-2}$ maka konsentrasi ion iodida dapat dikatakan tidak dipengaruhi oleh kelarutan AgI. Jadi konsentrasi ion iodida pada penambahan 5,00 mL AgNO_3 0,1000 M kepada 50,00 mL NaI 0,050 M adalah

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

untuk keperluan pembuatan kurva titrasi konsentrasi I^{-} atau Ag^{+} dinyatakan sebagai harga $-\log [\text{I}^{-}]$ atau $-\log [\text{Ag}^{+}]$.

$$\begin{aligned} \text{pI} &= -\log [\text{I}^{-}] = -\log(3,64 \times 10^{-2}) = 1,44 \\ \text{pAg} &= -\log [\text{Ag}^{+}] \\ &= -\log (2,2 \times 10^{-15}) = 14,66 \\ \text{atau } \text{pI} + \text{pAg} &= \text{pK}_{sp} \text{ AgI} = 16,10 \end{aligned}$$

c) Pada titik ekuivalen

Pada saat ini berarti NaI maupun AgNO_3 habis bereaksi membentuk endapan AgI. Konsentrasi ion perak atau ion iodida dihitung berdasarkan kelarutan endapan AgI.

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

Berdasarkan kesetimbangan kelarutan AgI maka $[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+]$. Konsentrasi ion perak dan ion iodida dapat dihitung dengan cara berikut:

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

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

d) Setelah titik ekuivalen

Setelah titik ekuivalen, larutan mengandung kelebihan AgNO_3 . Harga $p\text{I}$ dan $p\text{Ag}$ dihitung berdasarkan kelebihan AgNO_3 dan sebagai contoh kita akan menghitung harga $p\text{I}$ dan $p\text{Ag}$ setelah penambahan 30,0 mL larutan AgNO_3 0,1000 M kepada 50,00 mL larutan NaI 0,05 M.

$$\begin{aligned} [\text{AgNO}_3] &= \frac{\text{mmol AgNO}_3 - \text{mmol NaI}}{\text{Volume larutan}} \\ &= \frac{30,00 \text{ mL} \times 0,1000 \text{ M} - 50,00 \text{ mL} \times 0,0500 \text{ M}}{(50,00 + 30,00)} \\ &= 6,25 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

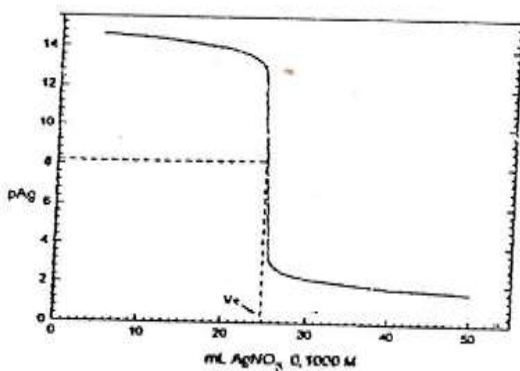
Karena $[\text{I}^-]$ yang berasal dari kelarutan endapan AgI = $1,3 \times 10^{-14} \text{ M}$ jauh lebih kecil dari $6,25 \times 10^{-3}$ maka:

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

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

$$\text{dan } p\text{I} = -\log [\text{I}^-] = -\log (1,3 \times 10^{-14}) = 13,89$$

Bila harga-harga $p\text{Ag}$ diplot terhadap volume AgNO_3 maka diperoleh kurva titrasi NaI dengan AgNO_3 yang diperlihatkan dalam gambar 9.2



Gambar 7. 2. Kurva Titrasi 50,00 mL NaI 0,0050 M dengan AgNO_3 0,1000 M

Dalam gambar 9.2 dapat dilihat bahwa titik ekuivalen terjadi pada volume AgNO_3 sama dengan 25,00 mL dan $p\text{Ag}$ sama dengan 8,04. Pada titik ekuivalen, penambahan sedikit AgNO_3 menyebabkan perubahan besar harga $p\text{Ag}$

2) Kurva titrasi untuk campuran anion

Metode titrasi argentometri dapat juga digunakan untuk menentukan kadar ion-ion yang berada dalam campuran. Syarat utama titrasi argentometri untuk campuran ion adalah ion-ion tersebut harus membentuk endapan dengan ion perak yang kelarutannya berbeda. Sebagai contoh, ion iodida dan ion klorida membentuk endapan dengan ion perak. Endapan AgI dan AgCl masing-masing mempunyai harga Ksp sama dengan $8,3 \times 10^{-17}$ dan $1,8 \times 10^{-10}$.

Pertanyaan: Senyawa AgI atau AgCl kah yang lebih dulu terbentuk bila kepada campuran ion iodida dan klorida ditambahkan larutan AgNO_3 ?

Endapan AgCl tidak akan terbentuk sebelum semua ion iodida terendapkan sebagai AgI. Untuk lebih mengerti titrasi argentometri campuran, berikut akan ditunjukkan titrasi 50,00 mL campuran ion iodida 0,0500 M dan ion klorida 0,0800 M dengan larutan AgNO_3 0,1000 M.

a) Sebelum titik ekuivalen pertama

Harga-harga pAg sebelum titik ekuivalen dihitung berdasarkan sisa konsentrasi ion iodida seperti pada bagian a.

b) Pada titik ekuivalen pertama

Pada titik ekuivalen pertama merupakan awal terbentuknya endapan AgCl. Setelah penambahan 25,00 mL larutan AgNO_3 endapan AgCl mulai terbentuk sehingga harga pAg dihitung berdasarkan ion klorida. Pada saat ini konsentrasi ion klorida dapat dihitung sebagai berikut:

$$[Cl^-] = \frac{50,00 \times 0,0800}{50,00 + 25,00} = 0,0533 M$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0533} = 3,41 \times 10^{-9}$$

$$pAg = -\log (3,41 \times 10^{-9}) = 8,47$$

c) Sebelum titik ekuivalen kedua

Penambahan larutan perak nitrat lebih lanjut menyebabkan penurunan konsentrasi ion klorida. Sebagai contoh, setelah ditambahkan 30,00 mL larutan $AgNO_3$

$$[Cl^-] = \frac{(50,00 \times 0,0800) + (50,00 \times 0,0500) - (30,00 \times 0,100)}{50,00 + 30,00}$$

$$= 0,0438 M$$

Dua suku pertama dari pembilang menyatakan jumlah mmol ion klorida dan ion iodida. Jumlah mmol ion iodida masih diikutsertakan dalam perhitungan ion klorida dikarenakan 3,00 mmol $AgNO_3$ meliputi $AgNO_3$ yang telah bereaksi sebelumnya dengan ion iodida.

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0438} = 4,16 \times 10^{-9} M$$

d) Pada titik ekuivalen kedua

Titik ekuivalen kedua tercapai setelah penambahan 65,00 mL larutan $AgNO_3$ 0,1000 M kepada campuran. Untuk titik ekuivalen harga pAg dihitung berdasarkan harga $K_{sp} AgCl$. Karena semua ion klorida dan ion perak habis bereaksi. $K_{sp} AgCl = [Ag^+] [Cl^-] = 1,82 \times 10^{-10}$ Karena $[Ag^+] = [Cl^-]$ maka

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

$$pAg = -\log (1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$$

e) Setelah titik ekuivalen kedua

Setelah titik ekuivalen kedua, konsentrasi ion perak mulai bertambah sehingga harga pAg dihitung berdasarkan kelebihan $AgNO_3$. Sebagai contoh, setelah

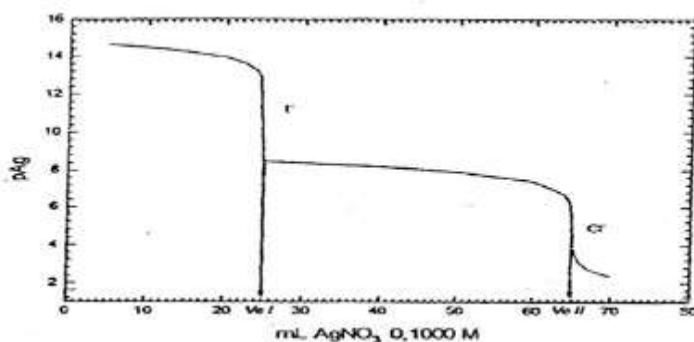
penambahan 66,00 mL larutan AgNO_3 0,1000 M kepada 50,00 mL campuran ion iodida 0,0500 M dan ion klorida 0,0800 M. Konsentrasi ion perak dihitung sebagai berikut:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(66,00 \times 0,1000) - (50,00 \times 0,05) - (50,00 \times 0,08)}{50,00 + 66,00}$$

$$= 8,62 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+] = -\log (8,62 \times 10^{-4}) = 3,06$$

Bila harga-harga pAg yang diperoleh diplot sebagai penambahan volume AgNO_3 maka kurva titrasi argentometri campuran ion iodida dan ion klorida dapat dilihat dalam gambar 7.3



Gambar 7. 3. Kurva titrasi 50,00 mL campuran I^- 0,0500 M dan Cl^- 0,0800 M dengan AgNO_3 0,1000 M

7.4 Penentuan Titik Akhir Titrasi Argentometri

Penentuan titik akhir dalam titrasi argentometri memang sangat penting untuk memastikan bahwa reaksi antara titran (ion perak, Ag^+) dan ion halida (seperti Cl^- , Br^- , atau I^-) telah selesai, dan konsentrasi ion halida dalam sampel dapat dihitung dengan akurat. Seperti pada titrasi asam-basa, pada titrasi argentometri juga dibutuhkan indikator untuk mendeteksi titik akhir titrasi. Indikator

dalam titrasi argentometri berfungsi untuk menunjukkan titik akhir dengan perubahan warna yang jelas. Tergantung pada metode yang digunakan, indikator yang digunakan bisa berbeda-beda. Berikut adalah indikator-indikator yang umum digunakan dalam titrasi argentometri:

- 1) Metode Mohr, digunakan K_2CrO_4
Perubahan warna dari kuning (kromat kalium) menjadi merah bata (Ag_2CrO_4) menandakan titik akhir titrasi.
- 2) Metode Volhard, digunakan indikator Fe^{3+}
Perubahan warna dari tidak berwarna menjadi merah darah menunjukkan titik akhir
- 3) Metode Fajans, digunakan indikator fluorescein atau eritrosin B
Titik akhir terdeteksi dengan perubahan warna indikator akibat adsorpsi pada permukaan endapan perak halida.

7.5 Faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi

Penentuan titik akhir titrasi argentometri sangat bergantung pada sejumlah faktor yang mempengaruhi ketepatan dan kejelasan dalam mendeteksi titik akhir tersebut. Faktor-faktor ini melibatkan kondisi sampel, jenis indikator, keakuratan titrasi, dan kondisi laboratorium lainnya. Berikut adalah beberapa faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi argentometri:

a) Jenis dan Konsentrasi Indikator

Jenis indikator, pemilihan indikator yang tepat sangat penting dalam titrasi argentometri. Indikator yang digunakan harus sensitif terhadap perubahan keadaan larutan pada titik akhir titrasi. Misalnya, dalam metode Mohr, indikator Kromat Kalium (K_2CrO_4) digunakan

untuk klorida, sementara dalam metode Volhard dan Fajans, indikator yang berbeda (seperti ferroin atau fluorescein) digunakan.

Konsentrasi Indikator, jumlah indikator yang ditambahkan harus cukup untuk memberi warna yang jelas pada titik akhir. Jika indikator ditambahkan terlalu sedikit, perubahan warna yang terjadi bisa sulit diamati.

b). Konsentrasi Titran (Larutan Ag^+)

Konsentrasi larutan perak (Ag^+) yang digunakan dalam titrasi harus diketahui dengan tepat. Konsentrasi yang terlalu rendah dapat menyebabkan kesulitan dalam mendeteksi titik akhir karena reaksi pengendapan tidak akan berlangsung cepat, sedangkan konsentrasi yang terlalu tinggi dapat menyebabkan reaksi berlebih yang membingungkan saat mendekati titik akhir. Penambahan titran harus dilakukan dengan cermat, terutama mendekati titik akhir, untuk menghindari penambahan terlalu banyak titran yang bisa mengarah pada kesalahan dalam penghitungan.

c). Volume Sampel

Volume sampel yang tepat harus digunakan agar titrasi dapat berjalan dengan efisien. Volume sampel yang terlalu kecil atau besar dapat mempengaruhi ketepatan penentuan titik akhir karena interaksi yang tidak seimbang antara ion perak dan ion halida. Demikian juga, sampel harus terlarut dengan baik dan homogen, agar ion halida tersebar merata, sehingga reaksi dengan titran dapat berjalan secara merata.

d). Kecepatan Penambahan Titran

Penambahan titran harus dilakukan secara perlahan, terutama mendekati titik ekuivalen, agar perubahan konsentrasi ion halida dapat terdeteksi dengan lebih akurat. Penambahan titran yang terlalu cepat dapat menyebabkan kesulitan dalam mendeteksi

perubahan yang tajam pada titik akhir. Larutan harus diaduk dengan baik selama titrasi untuk memastikan bahwa reaksi pengendapan berjalan secara merata dan tidak ada bagian yang terlewat.

e). Suhu dan Kondisi Lingkungan

Suhu dapat mempengaruhi laju reaksi antara ion perak dan ion halida. Pada suhu yang lebih tinggi, reaksi pengendapan mungkin lebih cepat. Oleh karena itu, suhu laboratorium harus dikendalikan dengan baik untuk memastikan hasil yang konsisten dan akurat. Beberapa metode titrasi argentometri, seperti metode Volhard, sangat bergantung pada kondisi pH. pH yang tidak sesuai dapat mempengaruhi kelarutan endapan yang terbentuk dan interaksi antara ion perak dan ion halida. Pengendalian pH sangat penting, terutama jika titrasi dilakukan dalam kondisi asam atau basa.

f). Klaritas Titik Akhir

Titik akhir titrasi tergantung pada perubahan yang jelas dan tajam dalam warna larutan atau endapan. Jika indikator yang digunakan tidak cukup sensitif atau jika perubahan warna tidak cukup jelas, mendeteksi titik akhir akan menjadi sulit. Pembentukan endapan perak halida harus cukup jelas untuk menandakan bahwa titik ekuivalen telah tercapai. Endapan yang terlalu kabur atau terlalu cepat terbentuk dapat menyulitkan pendeteksian titik akhir.

g). Kemurnian Reagen

Penggunaan reagen yang tidak murni atau terkontaminasi dapat mempengaruhi reaksi titrasi dan menyebabkan hasil yang tidak akurat. Penting untuk menggunakan reagen yang berkualitas tinggi dan sesuai dengan prosedur titrasi yang digunakan. Jika sampel mengandung ion atau senyawa yang dapat mengganggu reaksi titrasi, ini bisa menyebabkan kesalahan dalam

mendeteksi titik akhir. Sebagai contoh, ion lain yang terlarut dalam sampel dapat membentuk kompleks dengan ion perak atau pengaruh pada indikator, yang membuat titik akhir sulit terdeteksi.

h). Pengaruh Endapan yang Terbentuk

Beberapa endapan mungkin terbentuk dengan sangat cepat, sementara yang lain membutuhkan waktu lebih lama untuk terendapkan. Dalam kasus endapan yang terbentuk lambat, waktu yang cukup harus diberikan untuk memastikan bahwa semua reaksi terjadi sebelum mendeteksi titik akhir. Ukuran partikel endapan yang terbentuk juga dapat memengaruhi visibilitas titik akhir. Endapan yang sangat halus mungkin memerlukan waktu lebih lama untuk terlihat secara jelas atau membutuhkan metode lain (seperti metode potensiometrik) untuk mendeteksi titik akhir.

i). Metode Pengukuran Titik Akhir

Jika titik akhir ditentukan secara visual (misalnya, perubahan warna dengan indikator), maka faktor-faktor seperti pencahayaan yang memadai, sensitivitas penglihatan, dan kontras warna sangat penting. Sedangkan jika menggunakan metode potensiometrik, alat yang digunakan harus dikalibrasi dengan benar, dan perubahan potensial yang terjadi saat mencapai titik akhir harus cukup tajam dan mudah dibaca.

1) Metode Mohr

Prinsip: Titik akhir ditentukan dengan pembentukan endapan perak kromat (Ag_2CrO_4) yang berwarna merah, yang terbentuk ketika ion perak (Ag^+) bereaksi dengan kromat (CrO_4^{2-}) setelah semua ion halida bereaksi.



Gambar 7. 4. Proses pembentukan endapan selama proses titrasi dengan Metode Mohr

Metode ini dapat digunakan untuk menetapkan kadar klorida dan bromida dalam suasana netral dengan larutan perak nitrat dengan penambahan larutan kalium kromat sebagai indikator. Pada permulaan titrasi akan terjadi endapan perak klorida dan setelah tercapai titik ekuivalen, maka penambahan sedikit perak nitrat akan bereaksi dengan kromat dengan membentuk endapan perak kromat yang berwarna merah.



$$S_{\text{AgCl}} = 1,56 \times 10^{-10}$$



$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \times 10^{-12}$$

$$S_{\text{AgCl}} = 1,56 \times 10^{-10}$$

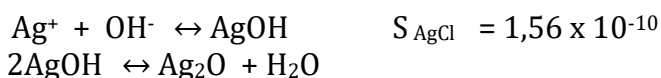
$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \times 10^{-12}$$

Walaupun hasil kali kelarutan AgCl lebih besar daripada hasil kali kelarutan Ag_2CrO_4 , tetapi kelarutan AgCl lebih besar daripada Ag_2CrO_4 sebab perak klorida elektrolit biner sedangkan perak kromat elektrolit terner. Oleh sebab itu secara teoritis ion kromat belum akan mengendap sebelum kadar Cl^- mencapai $\sqrt{S_{\text{AgCl}}} = 1,249 \times 10^{-5}$.

Setelah keadaan ini, ion kromat mulai mengendap dan titrasi diakhiri. Pada titrasi ini kesalahan akan naik jika kelarutannya makin encer. Pada larutan bromida dengan kadar masing-masing 0,1 M dan 0,01 M jika dihitung kesalahannya akan diperoleh masing-masing 0,04% dan 0,4%. Titrasi pada metode ini harus dilakukan dalam suasana netral atau sedikit alkalis (pH 6,5-9). Dibawah pH itu akan terjadi reaksi:



sehingga kadar ion kromat berkurang dengan cepat, karenanya diperlukan lebih banyak ion perak setelah titik ekuivalen tercapai supaya hasil kali kelarutannya dilampaui. Dengan demikian kesalahan titrasi menjadi besar, pada pH di atas 11,1 akan terjadi endapan AgOH atau Ag₂O menurut reaksi:



Pada titrasi yang sesungguhnya, kadar ion perak pada titik akhir kurang lebih sebesar $2,2 \times 10^{-5}$ M. Pembentukan perak hidroksida tidak terjadi, bila kadar ion hidroksida tidak lebih dari

$$\text{OH}^- = \frac{2,6 \times 10^{-8}}{\text{Ag}^-} = \frac{2,6 \times 10^{-8}}{2,2 \times 10^{-5}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Kadar ini sesuai dengan pOH = 2,9 atau pH = 11,1

Cara yang mudah untuk membuat larutan netral dari larutan yang asam dengan menambahkan CaCO₃ atau NaHCO₃ secara berlebihan. Untuk larutan yang alkalis, diasamkan dulu dengan asam asetat kemudian ditambah sedikit berlebihan CaCO₃, kerugian metode Mohr adalah:

- a. Bromida dan klorida kadarnya dapat ditetapkan dengan metode Mohr akan tetapi untuk iodida dan tiosianat tidak memberikan hasil yang memuaskan, karena endapan perak iodida atau perak tiosianat mengadsorbsi ion kromat, sehingga memberikan titik akhir yang kacau.
- b. Adanya ion-ion sulfida, fosfat, dan arsenat juga akan mengendap.
- c. Titik akhir kurang sensitif jika menggunakan larutan yang encer.
- d. Ion-ion yang di adsorbsi dari sampel menjadi terjebak dan mengakibatkan hasil yang rendah sehingga penggojogan yang kuat mendekati titik akhir titrasi diperlukan untuk membebaskan ion yang terjebak tadi.

Titrasi langsung iodida dengan perak nitrat dapat dilakukan dengan penambahan amilum dan sejumlah kecil senyawa pengoksidasi. Warna biru akan hilang pada saat titik akhir dan warna putih kuning dari endapan iodida (AgI) akan muncul.

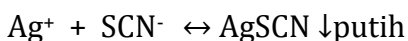
2) Metode Volhard

Prinsip: ion halida yang ada dalam sampel pertama-tama dititrasi dengan ion perak (Ag^+) dalam larutan asam untuk membentuk endapan perak halida (seperti AgCl , AgBr , AgI), yang tidak larut dalam air. Setelah pengendapan halida selesai, kelebihan Ag^+ yang belum bereaksi akan dititrasi dengan larutan thiocyanate (SCN^-) yang diketahui konsentrasinya. Pada titik ekuivalen titrasi thiocyanate, indikator ferrik ammonium (Fe^{3+}) ditambahkan. Ketika ferrik ion (Fe^{3+}) bereaksi dengan ion thiocyanate (SCN^-), kompleks ferritiocyanat ($\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$) yang berwarna merah terbentuk, menandakan titik akhir.

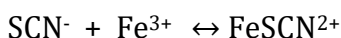


Gambar 7. 5. Proses pembentukan endapan selama proses titrasi dengan Metode Volhard

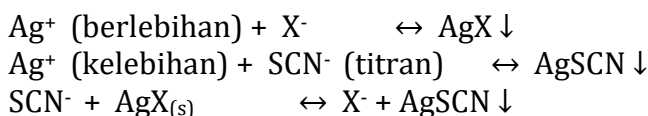
Cara volhard mempergunakan NH_4SCN atau KSCN sebagai titran, dan larutan Fe^{3+} sebagai indikator. Sampai dengan titik ekuivalen harus terjadi reaksi antara titran dengan Ag , membentuk endapan putih.



Setelah kelebihan titran kemudian bereaksi dengan indikator, membentuk ion kompleks yang sangat kuat warnanya (merah).



Karena titrannya SCN^- dan reaksinya berlangsung dengan Ag^+ , maka dengan cara volhard, titrasi langsung hanya dapat digunakan untuk penentuan Ag^+ atau SCN^- , sedang untuk anion-anion lain harus dapat ditempuh cara titrasi kembali: pada larutan X^- ditambahkan Ag^+ berlebih yang diketahui pasti jumlah seluruhnya, kemudian dititrasi untuk menentukan kelebihan Ag^+ . Maka titran selain bereaksi dengan Ag^+ tersebut, mungkin bereaksi pula dengan endapan AgX :



Bila hal ini terjadi, tentu saja terdapat kelebihan titran yang bereaksi dan juga titik akhirnya melemah (warna berkurang). Reaksi tersebut makin mengarah ke kanan bila kelarutan AgX makin besar dibanding dengan kelarutan AgSCN, sebab ketimbangan di atas mempunyai konstan kesetimbangan.

$$K = \frac{K_{sp} \text{ AgX}}{K_{sp} \text{ AgSCN}}$$

Misal nya dalam titrasi Cl^- , endapan AgCl kemudian dapat bereaksi dengan titran sebagai berikut:



Konstan kesetimbangan reaksi ini

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{SCN}^-][\text{Ag}^+]} = \frac{K_{sp} \text{ AgCl}}{K_{sp} \text{ AgSCN}} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{1,1 \times 10^{-12}} = 1,7 \times 10^2$$

Persamaan ini dapat dipakai untuk menghitung konsentrasi ion klorida kalau konsentrasi tiosianat diketahui. Sudah dikemukakan, bahwa agar dapat terlibat, konsentrasi $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ minimal harus $6,4 \times 10^{-6}$ dan konsentrasi Fe^{3+} yang umum dipakai kira-kira 0,01 M. Bila disubstitusikan ke dalam persamaan pembentukan kompleks.

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{6,4 \times 10^{-6}}{0,01[\text{SCN}^-]} = 1,4 \times 10^2$$

$$[\text{SCN}^-] = 1,4 \times 10^2, \text{ maka } [\text{Cl}^-] = K \cdot [\text{SCN}^-] = 1,7 \times 10^2 \cdot 4,6 \times 10^{-6} = 7,8 \times 10^{-4}$$

Jika konsentrasi Cl^- ini terutama disebabkan oleh reaksi antara tiosianat dan endapan perak klorida, maka muda untuk menghitung volume kelebihan titran. Bila volume total pada titik akhir 100,00 mL, kelebihan tiosianat 0,1 M.

$$\text{maka} = \frac{7,8 \times 10^{-4} \times 100}{0,1} = 0,80 \text{ mL}$$

Pembuatan konsentrasi indikator dalam titrasi Volhard memang harus dilakukan dengan hati-hati dan tidak sembarangan, karena konsentrasi indikator yang tepat sangat penting untuk memastikan titrasi dapat berjalan dengan akurat. Indikator yang sering digunakan adalah *ferron* atau *tungstorat*. Dalam titrasi ini, indikator digunakan untuk menunjukkan titik akhir dengan perubahan warna yang jelas, yang terjadi saat ion perak (Ag^+) berinteraksi dengan ion klorida (Cl^-) dalam larutan.

Berapakah konsentrasi indikator yang diperlukan agar terjadi perubahan warna tepat pada titik ekuivalen? Jika diketahui kompleks $\text{FeSCN}^{2+} = 142$.

Pada titik ekuivalen:

Jumlah mmol Ag^+ = jumlah mmol SCN^-

yakni

mmol Ag^+ (endapan) + mmol Ag^+ (larutan) = mmol SCN^- (endapan)
+ FeSCN^{2+} (larutan)

mmol Ag^+ (endapan) = mmol SCN^- (endapan)

sehingga dalam larutan,

$\text{AgSCN} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$

$K_{sp} = [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = 1,1 \times 10^{-12}$

Kelarutan $\text{AgSCN} = [\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{1,1 \times 10^{-12}} = 1,04 \times 10^{-6}$

$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{FeSCN}^{2+}]$

$(1,01 \times 10^{-12}) / [\text{SCN}^-] = [\text{SCN}^-] + 1,04 \times 10^{-6}$

$[\text{SCN}^-] = 1,63 \times 10^{-7} \text{ M}$

Dimana nilai $6,4 \times 10^{-6} \text{ M}$ merupakan konsentrasi minimum ion kompleks FeSCN^{2+} yang diperlukan agar warnanya dapat dilihat, sehingga dapat berfungsi sebagai indikator. Dinilai konstan kestabilan dapat dihitung:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{6,4 \times 10^{-6}}{142 [\text{SCN}^-]} = 0,27 \text{ M}$$

3) Metode Fajans

Prinsip: ion perak (Ag^+) ditambahkan ke dalam larutan yang mengandung ion halida (misalnya, klorida, bromida, atau iodida) untuk membentuk endapan perak halida (seperti AgCl , AgBr , atau AgI). Setelah pengendapan ion halida selesai, indikator berwarna, seperti eritrosin atau fluorescein, ditambahkan. Indikator ini akan berinteraksi dengan ion perak (Ag^+) yang berlebih setelah semua ion halida mengendap, dan membentuk kompleks berwarna yang menandakan titik akhir titrasi.



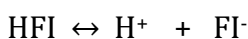
Gambar 7.6. Proses pembentukan endapan selama proses titrasi dengan Metode Fajans

Argentometri Fajans adalah metode titrasi dalam analisis kimia yang digunakan untuk menentukan konsentrasi ion halida (seperti klorida, bromida, atau iodida) dalam larutan. Metode ini adalah alternatif dari metode Mohr dan Volhard dan menggunakan prinsip pengendapan serta penyerapan indikator oleh endapan untuk mendeteksi titik akhir titrasi.

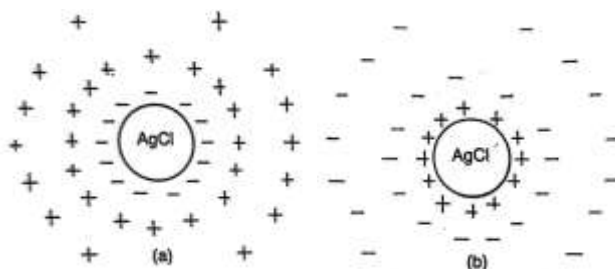
Metode ini dikembangkan oleh Herman Fajans pada tahun 1920, dan sangat berguna untuk titrasi ion halida yang berada dalam kondisi tertentu, seperti dalam larutan yang lebih basa atau dalam kehadiran ion-ion tertentu yang dapat mengganggu titrasi. Pada titrasi Fajans, ion perak (Ag^+) ditambahkan sebagai titran untuk mengendapkan ion

halida yang ada, dan indikator berwarna digunakan untuk menunjukkan titik akhir titrasi.

Cara kerja indikator absorpsi sebagai berikut: indikator ini ialah asam lemah atau basa lemah organik yang dapat membentuk endapan dengan ion perak, misalnya fluoresein yang digunakan dalam titrasi ion klorida. Dalam larutan, fluoresein yang digunakan dalam titrasi ion klorida. Dalam larutan, fluoresein (HFI) akan mengion.



Ion FI^- inilah yang diserap oleh endapan AgX dan menyebabkan endapan berwarna merah muda, karena penyerapan terjadi pada permukaan, dan titrasi ini diusahakan agar permukaan endapan itu seluas mungkin supaya perubahan warna juga tambak.



Gambar 7. 6. (a) AgCl yang terendapkan karena ada kelebihan Cl^- ; (b) AgCl yang terendapkan dengan adanya kelebihan Ag^+

Sejumlah faktor harus dipertimbangkan dalam memilih sebuah indikator adsorpsi yang cocok untuk sebuah titrasi pengendapan.

- a) AgCl seharusnya tidak diperkenankan untuk mengental menjadi partikel-partikel besar pada titik ekuivalen, karena hal ini akan menurunkan secara drastis permukaan yang tersedia untuk

adsorpsi dari indikator. Sebuah koloid seperti dekstrin perlu ditambahkan untuk menjaga endapantersebar luas.

- b) Adsorpsi dari indikator seharusnya dimulai sesaat sebelum titik ekuivalen dan meningkat secara cepat pada titik ekuivalen. Beberapa indikator yang tidak cocok akan teradsorpsi kuat, karena menggantikan ion utama yang diadsorpsi jauh sebelum titik ekuivalen tercapai.
- c) pH dari media titrasi harus dikontrol untuk menjamin sebuah konsentrasi ion dari indikator asam lemah atau basa lemah tersedia cukup. Contoh Fluoresein, mempunyai K_a sekitar 10^{-7} , dan dalam larutan-larutan lebih asam dari pH 7, konsentrasi ion-ion Fl^- sangat kecil sehingga tidak ada perubahan warna yang dapat diamati. Fluoresein hanya dapat dipergunakan dalam skala pH 7 sekitar 7-10. Diklorofluoresein mempunyai K_a sekitar 10^{-4} dan dapat dipergunakan dalam skala pH 4-10.
- d) Ion indikator harus bermuatan berlawanan dengan ion yang ditambahkan sebagai titran, adsorpsi dari indikator kemudian tidak akan terjadi sampai ada kelebihan titran.

Sebuah daftar dari beberapa indikator adsorpsi diberikan dalam Tabel 7.1 indikator adsorpsi dan Tabel 7.2 penetapan dengan titrasi pengendapan.

Tabel 7. 1. Beberapa indikator adsorpsi

Indikator	Ion yang dititrasi	Titran	Kondisi
Diklorofluoresein	Cl^-	Ag^+	pH 4
Fluoresein	Cl^-	Ag^+	pH 7-8
Eosin	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	pH 2
Torin	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	pH 1,5-3,5

Indikator	Ion yang dititrasi	Titran	Kondisi
Bromkresol hijau	SCN ⁻	Ag ⁺	pH 4-5
Metil lembayung	Ag ⁺	Cl ⁻	Larutan asam
Rhodamina 6 G	Ag ⁺	Br ⁻	Peningkatan HNO ₃ yang tajam sampai 0,3 M
Ortokrom T	Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	Larutan netral 0,02 M
Bromfenol biru	Hg ₂ ²⁺	Cl ⁻	Larutan 0,1 M

Tabel 7. 2. penetapan dengan titrasi pengendapan

Spesies yang ditetapkan	Titran	Indikator	Metode
Cl ⁻ , Br ⁻	AgNO ₃	K ₂ CrO ₄	Mohr
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	AgNO ₃	Adsorpsi	Fajans
Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , AsO ₄ ³⁻	AgNO ₃ + KSCN	Fe(III)	Volhard, endapan tidak perlu disaring
Cl ⁻ , CN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	AgNO ₃ + KSCN	Fe(III)	Volhard, endapan harus disaring
F ⁻	Th(IV)	Alizarin merah S	Fajans
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	tetrahidroksikuinon	Fajans
PO ₄ ³⁻	Pb(OAc) ₂	Dibromofluoresein	Fajans
C ₂ O ₄ ²⁻	Pb(OAc) ₂	Fluoresein	Fajans
Ag ⁺	KSCN	Fe(III)	Volhard
Zn ²⁺	K ₄ Fe(OAc) ₂	Difenilamin	Fajans
Hg ₂ ²⁺	NaCl	Bromfenol biru	Fajans

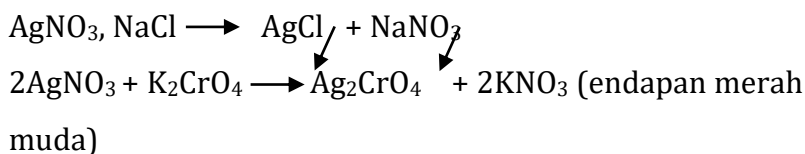
7.6 Penerapan Titrasi Argentometri

7.6.1 Pembakuan

a) Pembuatan dan pembakuan larutan perak nitrat 0,1 N

Pembuatan larutan perak nitrat 0,1 N dilakukan dengan cara berikut. Sejumlah perak nitrat yang telah dikeringkan sebelumnya pada suhu 120°C selama 2 jam dan didinginkan dalam desikator ditimbang 16,99 gram AgNO_3 , lalu dilarutkan ke dalam air secukupnya hingga 1.000 ml dalam labu takar. Larutan baku ini harus terlindung dari cahaya dan disimpan dalam botol berwarna cokelat.

Pembakuan larutan perak nitrat 0,1 N dilakukan dengan standar primer NaCl dengan cara berikut. Sejumlah natrium klorida p.a. dikeringkan pada suhu 100-120°C, ditimbang saksama lebih kurang 100 mg NaCl murni, lalu dilarutkan ke dalam 100 ml air dalam Erlenmeyer 250 ml. Larutan dititrasikan dengan 0,1 N perak nitrat yang sebelumnya diberi indikator 1 ml kalium kromat 5%. Titrasi dihentikan bila terbentuk warna cokelat merah lemah. Tiap ml perak nitrat 0,1 N setara dengan 5,844 mg NaCl. Pada pembakuan ini terjadi reaksi sebagai berikut:



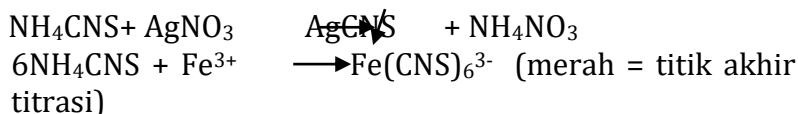
Reaksi di atas menunjukkan bahwa satu mol AgNO_3 setara dengan 1 mol NaCl, sehingga valensinya adalah satu. Normalitas AgNO_3 dapat dihitung dengan rumus berikut:

$$\text{Normalitas AgNO}_3 = \frac{\text{mg NaCl}}{\text{BM NaCl} \times \text{ml AgNO}_3}$$

b). Pembuatan dan Pembakuan Larutan Amonium Tiosianat 0,1 N

Dalam metode argentometri dengan cara Volhard, digunakan larutan baku amonium tiosianat (NH_4CNS). Pembuatan larutan amonium tiosianat 0,1 N dilakukan dengan cara sejumlah amonium tiosianat P dilarutkan dalam air secukupnya hingga tiap 1.000 ml larutan mengandung 7,612 gram amonium tiosianat.

Pembakuan larutan amonium tiosianat 0,1 N dengan perak nitrat dilakukan dengan cara berikut. Sebanyak 25,0 ml larutan perak nitrat 0,1 N (diambil dengan pipet volume atau dengan Buret) dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer, lalu ditambah dengan 100 ml akuades. Larutan ditambah 2 ml asam nitrat P, lalu dititrasi dengan larutan amonium tiosianat menggunakan indikator 2 ml larutan besi (III) amonium sulfat 8%, hingga terjadi warna cokelat merah yang tidak hilang pada penggojogan. Pada pembakuan ini terjadi reaksi:



Normalitas amonium tiosianat dihitung dengan rumus berikut:

$$\text{Normalitas NH}_4\text{CNS} = \frac{25 \times \text{N AgNO}_3}{\text{ml NH}_4\text{CNS}}$$

Pada pembakuan di atas, penambahan asam nitrat bertujuan untuk membentuk suasana asam karena pada metode Volhard suasananya adalah sedikit asam. Asam nitrat yang digunakan harus bebas nitrit karena asam nitrit dengan ion tiosianat akan membentuk warna merah. Hal ini akan mengacaukan deteksi titik akhir titrasi karena pada metode Volhard digunakan indikator

larutan Fe^{3+} yang dengan adanya kelebihan tiosianat akan berwarna merah. Di samping itu, suhu larutan harus dijaga pada suhu 25°C sebab warna merah kompleks besi-tiosianat akan berubah pucat jika suhu larutan tinggi.

7.6.2 Penetapan Kadar

a). Analisis Kandungan NaCl dengan Metode Mohr

Cara analisis NaCl (BM = 58,44 gram/mol) dengan metode Mohr dapat dilakukan sebagai berikut. Sebanyak kurang lebih 250 mg NaCl (berarti yang ditimbang antara 225-275 mg) ditimbang secara saksama (dengan neraca analitik makro = neraca berkepekaan 0,1 mg), ditambah dengan 50 ml akuades dan 1 ml indikator kalium kromat 5% (b/v), kemudian dititrasi dengan larutan baku perak nitrat sampai terbentuk endapan berwarna merah pertama kali dan stabil. Tiap ml AgNO_3 0,1 N setara dengan 5,844 mg NaCl.

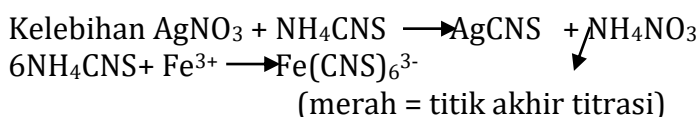
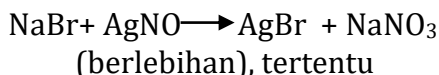
Pada penetapan kadar NaCl dengan metode Mohr ini terjadi reaksi sebagaimana dalam pembakuan AgNO_3 dengan NaCl di atas. Valensi reaksi ini adalah satu, sehingga berat ekuivalen NaCl sama dengan BM NaCl. Kadar NaCl dihitung dengan cara:

$$\text{Kadar NaCl} = \frac{V \text{ AgNO}_3 \times N \text{ AgNO}_3 \times \text{BE NaCl}}{\text{mg sampel}} \times 100\%$$

b). Analisis Kandungan Bromida dengan Metode Volhard

Cara analisis natrium bromida (BM = 102,89 gram/mol) dengan metode Volhard dapat dilakukan sebagai berikut. Lebih kurang 400 mg natrium bromida yang ditimbang saksama, dilarutkan dalam campuran 10 ml air dan 5 ml asam nitrat pekat. Campuran ditambah dengan 50 ml perak nitrat 0,1 N. Kelebihan perak nitrat dititrasi dengan larutan amonium tiosianat 0,1 N menggunakan indikator besi(III) amonium sulfat hingga

terbentuk warna merah coklat yang stabil. Selanjutnya, dilakukan titrasi blangko. Tiap ml perak nitrat 0,1 N setara dengan 10,29 mg KBr. Reaksi yang terjadi pada penetapan kadar NaBr dengan cara Volhard adalah:



Pada penetapan kadar NaBr dengan metode Volhard di atas, 1 mol NaBr setara dengan 1 mol AgNO_3 yang setara dengan 1 mol amonium tiosianat, berarti berat ekuivalen NaBr sama dengan BM (102,89) karena valensinya adalah 1. Kadar NaBr dihitung dengan rumus:

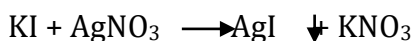
$$\text{Kadar NaBr} = \frac{(\text{V NH}_4\text{CNS blangko} - \text{V NH}_4\text{CNS Sampel}) \times \text{N NH}_4\text{CNS} \times \text{BE NaBr}}{\text{mg sampel}} \times 100\%$$

Contoh lain ialah analisis teofilin dengan metode Volhard. Cara penetapan kadar teofilin dengan metode Volhard ialah sebanyak kurang lebih 250 mg teofilin yang ditimbang saksama, ditambah 50 ml air dan 8 ml amonia encer. Larutan dihangatkan perlahan-lahan di atas penangas air hingga larut sempurna. Larutan ditambah 20,0 ml perak nitrat 0,1 N, kemudian dicampur. Pemanasan di atas penangas air dilanjutkan selama 15 menit. Larutan didinginkan, lalu disaring melalui krus saring dengan pengisapan, Larutan dicuci tiga kali masing-masing dengan 10 ml air. Kumpulan filtrat dan air cucian diasamkan dengan asam nitrat pekat. Selanjutnya, larutan ditambah 2 ml besi(III) amonium sulfat 8% dan dititrasi dengan larutan amonium tiosianat 0,1 N. Tiap ml perak nitrat 0,1 N setara dengan 18,02 mg teofilin.

c). Analisis Kadar Kalium Iodida (Metode Fajans)

Metode Mohr tidak dapat digunakan untuk titrasi iodida (atau tiosianat) karena adanya fenomena serapan dan kesulitan membedakan perubahan warna kalium kromat. Metode Fajans dengan indikator eosin sesuai untuk analisis iodida. Meskipun demikian, indikator di-iododimetilfluoresein menawarkan hasil yang lebih baik. Eosin lebih baik untuk analisis bromida. Indikator di-iododimetilfluoresein disiapkan dengan melarutkan 1 gram di-iododimetilfluoresein dalam 100 ml alkohol 70%. Perubahan warna adalah dari oranye-merah menjadi biru-merah pada endapan.

Penetapan kalium iodida dengan indikator adsorpsi eosin dapat dilakukan dengan cara berikut. Lebih kurang 300 mg kalium iodida ditimbang saksama dengan neraca berkepekaan 0,1 mg (neraca makro). Sampel dilarutkan ke dalam 25 ml akuades, lalu ditambahkan 1,5 ml asam asetat encer P. Larutan dititrasi dengan perak nitrat 0,1 N menggunakan 2 tetes indikator eosin hingga endapan berubah warna menjadi merah. Tiap ml perak nitrat 0,1 N setara dengan 16,60 mg KI. Pada penetapan kadar kalium iodida ini, reaksi yang terjadi adalah:



Reaksi di atas tampak bahwa satu mol AgNO_3 setara dengan 1 mol KI, sehingga valensinya adalah satu. Kadar KI dapat dihitung dengan rumus berikut:

$$\text{Kadar NaCl} = \frac{V \text{ AgNO}_3 \times N \text{ AgNO}_3 \times \text{BE KI}}{\text{mg sampel}} \times 100\%$$

Berat ekuivalen KI adalah sama dengan berat molekul KI (BM KI = 166 gram/mol). Injeksi Ringer berisi natrium klorida, kalium klorida, dan kalsium klorida

Analisis kandungan klorida (berat atom Cl = 35,4) dilakukan dengan metode Fajans, menggunakan indikator diklorofluoresein. Cara penetapan kadar injeksi Ringer (menurut Farmakope Indonesia edisi IV) adalah sebagai berikut. Dipipet 10,0 ml injeksi Ringer (dengan pipet volume), lalu dimasukkan ke dalam wadah dari porselen, serta ditambahkan 140 ml akuades dan 1 ml diklorofluoresein LP. Campuran dititrasi dengan perak nitrat 0,01 N LV hingga perak klorida menggumpal dan campuran berwarna merah muda lemah. Tiap 1 ml perak nitrat 0,01 N setara dengan 0,354 mg Cl. Kadar Cl (dalam % b/v) dihitung dengan rumus berikut:

$$\text{Kadar NaCl} = \frac{V \text{ AgNO}_3 \times N \text{ AgNO}_3 \times \text{BE Cl}}{\text{mg sampel} \times 1000} \times 100\%$$

7.7 Latihan

Soal-soal:

1. Hitung pH di mana hidroksida-hidroksida berikut ini mulai mengendap jika larutannya adalah 0,1 M dalam setiap kation: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $K_{sp} = 1 \times 10^{-36}$, dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $K_{sp} = 1 \times 10^{-11}$.

Jawab: Besi(III) hidroksida:

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$(0,1)[\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-35}$$

$$3p\text{OH} = 35$$

$$p\text{OH} = 11,7$$

$$p\text{OH} = 2,3$$

Magnesium hidroksida:

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

$$(0,1)[\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-11}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$2p\text{OH} = 10,0$$

$$pOH = 5,0$$

$$pH = 9,0$$

2. Sebanyak 1,5 gram feldspar dilarutkan dan menghasilkan 0,1801 g campuran natrium klorida dan kalium klorida, Garam-garam tersebut dilarutkan dengan air, dicampurkan dengan 50 ml 0,08333 N $AgNO_3$ sehingga menghasilkan endapan $AgCl$ yang tidak larut. $AgNO_3$ yang berlebih dititrasi dengan 0,1 N amonium thiosianat dan titik akhir tercapai pada 16,47 ml. Hitung persen oksida natrium dan kalium pada campuran.

Jawab: Berat KCl = x gram, berat $NaCl$ = $(0,1801 - x)$ gram

$$\text{Miliekivalen halida campuran} = \frac{x}{KCl/1000} = \frac{0,1801-x}{NaCl/1000} = \frac{x}{0,0746} + \frac{0,1801-x}{0,0585} = (50 \times 0,08333) - (16,47 \times 0,10)$$

sehingga didapat: $x = 0,152$ gram KCl , berat $NaCl = 0,1801 - 0,152 = 0,0281$ gram

Faktor konversi untuk: $2 KCl = K_2O$ adalah 0,528, $2NaCl = Na_2O$ adalah 0,53

$$\text{Persen } NaCl = \frac{0,0281 \times 0,530 \times 100}{1,5} = 9,88\% K_2O$$

$$\text{Persen } KCl = \frac{0,152 \times 0,528 \times 100}{1,5} = 5,3\% Na_2O$$

3. Berat sampel yang mengandung $BaCl_2$ adalah 0,5 gram. 50 ml 0,21 N $AgNO_3$ ditambahkan sehingga terbentuk endapan $AgCl$. $AgNO_3$ yang berlebih dititrasi dengan 0,28 N $KSCN$ dan titik akhir tercapai pada 25,5 ml. Hitung persen $BaCl_2$ pada sampel.

Jawab: meq $AgNO_3$ yang ditambahkan = $0,21 \times 50 = 10,50$

meq $KSCN$ yang diperlukan = $0,28 \times 25,5 = 7,14$

Jadi total meq yang diperlukan untuk pengendapan adalah: $(10,5 - 7,14) = 3,36$ ml

$$\text{Jumlah } BaCl_2 = \frac{3,36 \times \frac{BaCl_2}{2000} \times 100}{0,50}$$

$$= \frac{3,36 \times 0,104 \times 100}{0,50} = 69,88\%$$

7.8 Tugas

1. Sebanyak 500 mg sampel yang mengandung tiamin hidroklorida ditimbang saksama, dilarutkan dalam air bebas CO₂ lalu dititrasi dengan NaOH 01 N menggunakan indikator brom timol biru dan untuk mencapai titik akhir titrasi dibutuhkan volume titran sebanyak 12,15 mL. Tulis reaksi yang terjadi dan berapa kadar tiamin hidroklorida dalam sampel?
2. Sebanyak 250 mg sampel yang mengandung sulfisoksazol ditimbang seksama, dilarutkan dalam 20 mL dimetil formamid lalu dititrasi dengan litium metoksida 0,1 N menggunakan indikator 2 tetes biru timol. Sampai titik akhir titrasi dibutuhkan volume titran sebanyak 5,120 mL. Tulis reaksi yang terjadi dan berapa kadar sulfisoksazol dalam sampel tersebut.
3. Jika amonium iodida 95,6 % akan diukur dengan metode Volhard menggunakan 50,00 mL larutan perak nitrat 0,0942 N, berapa berat sampel yang diambil sehingga 20,00 mL larutan baku amonium tiosinat 0,102 N dibutuhkan untuk titrasi kembali?
4. Sebanyak 250 mg sampel amonium bromida ditemukan ekivalen dengan 25,00 mL larutan perak nitrat dalam penetapan dengan metode Volhard. Berapa banyaknya asam sulfat 0,0962 N yang dibutuhkan untuk menetralkan amonia yang dihasilkan dari 468,9 mg sampel dari bahan yang sama?

7.9 Rangkuman

- 1) Titrasi pengendapan terjadi ketika kation (seperti Ag^+) bereaksi dengan anion halida (seperti Cl^- , Br^- , I^-), tiosianat (SCN^-), atau sianida (CN^-), membentuk endapan yang tidak larut. Salah satu reagen pengendap yang paling sering digunakan adalah perak nitrat (AgNO_3).
- 2) Metode argentometri digunakan untuk menentukan kadar ion tertentu dalam sampel, khususnya ion yang dapat membentuk endapan dengan ion perak, seperti ion halida.
- 3) Agar proses titrasi pengendapan dapat dilakukan dengan tepat, reaksi antara ion pengendap (perak) dan ion target (halida, tiosianat, sianida) harus berlangsung cepat, dan titik akhir harus dapat diamati dengan jelas, yang sering difasilitasi dengan penggunaan indikator.
- 4) Agar titrasi argentometri dapat digunakan pada campuran ion, ion-ion tersebut harus membentuk endapan yang kelarutannya berbeda satu sama lain dengan perak. Ini memungkinkan analisis kuantitatif masing-masing ion dalam campuran.
- 5) Metode dalam Titrasi Argentometri:
 - a) Metode Mohr, metode ini didasarkan pada pembentukan endapan berwarna yang terjadi ketika perak nitrat (AgNO_3) bereaksi dengan ion klorida (Cl^-). Pada titik akhir, pembentukan endapan perak kromat (Ag_2CrO_4) berwarna merah bata mengindikasikan bahwa semua ion klorida telah bereaksi. Indikator: Kromat kalium (K_2CrO_4)
 - b) Metode Volhard, metode ini melibatkan pembentukan larutan senyawa kompleks berwarna, di mana perak nitrat pertama-tama ditambahkan dalam jumlah berlebih untuk bereaksi dengan ion halida, kemudian kelebihan perak titrasi dengan tiosianat (SCN^-). Titik akhir tercapai ketika kompleks berwarna terbentuk

akibat reaksi antara tiosianat dan ion ferri (Fe^{3+}).
Indikator: Fe^{3+}

- c) Metode Fajans, metode ini didasarkan pada penyerapan indikator berwarna oleh endapan perak halida pada titik ekuivalen. Saat titik ekuivalen tercapai, perubahan warna indikator dapat diamati dengan jelas. Indikator: Biasanya digunakan indikator yang mengadsorpsi pada permukaan endapan, seperti fluorescein.

6) Titik Akhir dan Variabel Pengaruh:

Titik akhir titrasi akan lebih mudah teramati jika penambahan sedikit titran menyebabkan perubahan besar pada pAg (potensial perak), yang membuat perubahan konsentrasi ion perak menjadi signifikan. Perubahan besar pAg bisa dipengaruhi oleh kondisi seperti pH, konsentrasi ion pengganggu, dan jenis indikator yang digunakan.

DAFTAR PUSTAKA

- Day, R. A dan Underwood, A.L. 2010. Analisis Kimia Kuantitatif. Jakarta: Erlangga
- Hansen, S., Bjergaard, S.P., Rasmussen, K. 2012. Introduction to Pharmaceutical Chemical Analysis. New York: John Wiley & Sons Ltd.
- Khopkar, S.M. 2014. Konsep Dasar Kimia Analitik. Jakarta: UI Press
- Rohman, A., Martono, S., Sudjadi., Marsyudi, A. 2019. Analisis Obat secara Volumetri. Yogyakarta: UGM Press
- Rohman, A dan Gandjar, I. G. 2007. Kimia Farmasi Analisis. Yogyakarta: Pustaka Pelajar
- Lukum, A. 2022. Buku Ajar Dasar-dasar Kimia Analitik. FMIPA Universitas Gorontalo

BAB 8

TITRASI PEMBENTUKAN KOMPLEKS (KOMPLEKSOMETRI)

Oleh Eka Susanti Hp

8.1 Tujuan Pembelajaran

Setelah membaca bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

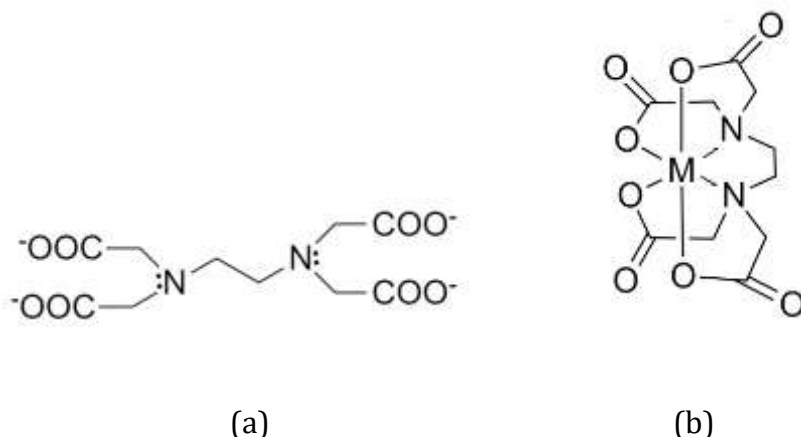
- Memahami konsep dasar titrasi pembentukan kompleks (kompleksometri)
- Memahami dan membedakan berbagai metode titrasi kompleksometri
- Menggunakan metode kompleksometri untuk analisis senyawa obat.

8.2 Pendahuluan

Kompleksometri adalah suatu analisis volumetri berdasarkan reaksi pembentukan senyawa kompleks antara ion logam dengan zat pembentuk kompleks (ligan) atau ligan adalah suatu unsur yang memiliki pasangan elektron bebas untuk didonorkan pada logam. Ligan yang banyak digunakan adalah dinatrium etilen, dianida tetra asetat (Na_2EDTA).

Titration kompleksometri lebih merupakan aplikasi dari suatu reaksi pembentukan kompleks antara analit (logam) dengan titran EDTA dimana titik ekivalennya (TE) ditetapkan dengan cara tertentu. Proses pembentukan kompleks suatu senyawa kadang ada yang cepat dan lambat.

EDTA adalah suatu asam aminokarboksilat yang merupakan asam Lewis. EDTA dapat menyediakan 6 pasangan elektron untuk berikatan, yaitu 4 pasang dari gugus karboksilat dan 2 pasang dari gugus amino.



Gambar 8. 1. (a) struktur EDTA (b) kompleks M-EDTA dengan enam bilangan koordinasi (M: logam)

Pada kondisi terprotonasi EDTA berupa asam lemah heksaprotik H_6Y^{2+} dengan harga K_a (pada $25^\circ C$) sebagai berikut.

$$\begin{array}{llll} pK_{a1} = 0,0 & pK_{a2} = 1,5 & pK_{a3} = 2,0 & pK_{a4} = 2,68 \\ pK_{a5} = 6,11 & pK_{a6} = 10,17 & & \end{array}$$

$pK_{a1} - K_{a4}$ adalah nilai K_a untuk proton dari karbonil dan dua K_a terakhir adalah dari proton ammonium.

Berdasarkan harga-harga K_a tersebut, Y^{4-} menjadi dominan pada pH di atas 10,17 dan pada pH di atas 12, Y^{4-} menjadi satu-satunya spesi yang dominan.

8.3 Kestabilan Kompleks

Kestabilan suatu senyawa atau ion kompleks dinyatakan oleh tetapan kestabilannya. Jika suatu ion logam M^{2+} membentuk kompleks dengan ligan L maka terbentuk kompleks ML^{n+} melalui persamaan reaksi :



Tetapan kesetimbangan kompleks (K_{stabil}) atau tetapan pembentukan kompleks (K_f) tersebut adalah

$$K_{\text{stab}} = K_f = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]}$$

Makin besar harga K_f , makin stabil kompleks yang terbentuk

8.4 Titrasi yang melibatkan ligan monodentat

Ligan dapat diklasifikasi berdasarkan jumlah tempat (site) pada molekulnya yang berikatan dengan ion logam. Ligan dengan satu tempat yang terlibat dalam pembentukan kompleks disebut ligan unidentat ("satu gigi"). Ion halida, ion sianida, air, dan amoniak adalah contoh ligan unidentat.

Ligan dapat juga diklasifikasi lebih spesifik lagi sesuai dengan jumlah gugus donor pada struktur molekulnya. Jika terdapat satu gugus, disebut ligan unidentat ("satu gigi"). Jika terdapat dua gugus, disebut bidentat ("dua gigi"), dst. Molekul atau ion yang mempunyai dua atau lebih gugus donor yang berikatan dengan ion logam lebih umum disebut dengan ligan multidentat.

Untuk titrasi ion-ion logam, ligan unidentat atau monodentat jarang digunakan tetapi ada beberapa contoh titrasi yang penting antara lain titrasi menurut metoda *Liebig* dan titrasi ion klorida oleh ion merkuri (II).

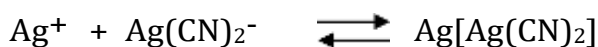
Untuk titrasi ion-ion logam, ligan unidentat atau monodentat jarang digunakan tetapi ada beberapa contoh titrasi yang penting antara lain titrasi menurut metoda *Liebig* dan titrasi ion klorida oleh ion merkuri (II).

1) Titrasi sianida dengan ion perak (Metoda *Liebig*)

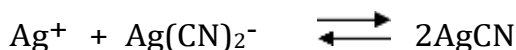
Titrasi sianida dengan larutan perak merupakan suatu metode yang pertama kali dikembangkan oleh *Liebig*. Bila kedalam larutan yang mengandung sianida ditambahkan larutan perak nitrat, maka pertama-tama akan timbul endapan putih dari perak sianida yang akan melarut kembali membentuk kompleks disiano argentat.



Setelah reaksi di atas terjadi dengan sempurna, pada penambahan perak nitrat selanjutnya akan terbentuk endapan perak sianatoargentat.

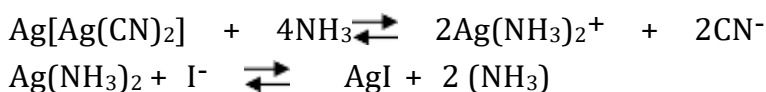


atau



Terjadinya kekeruhan atau endapan tersebut dapat merupakan indikasi bahwa titrasi sudah berakhir (titik akhir titrasi, TA)

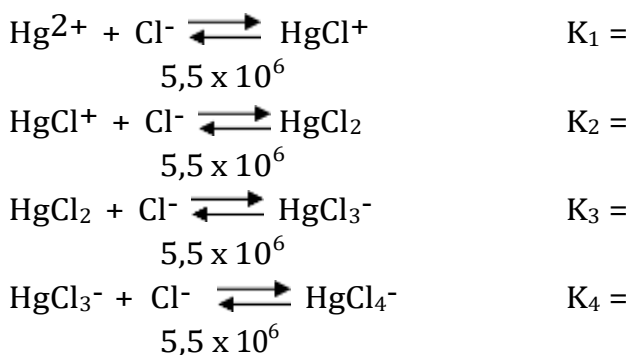
Dengan mengadakan modifikasi terhadap metoda *Liebig*, yang dikenal sebagai metoda *Liebig-Deniges*. Pada metoda *Liebig-Deniges* ini digunakan ion iodida (KI 0,01) sebagai indikator dan ditambahkan larutan amonia (0,2 M) untuk melarutkan perak-perak sianida. Ion iodida dan larutan amonia ditambahkan sebelum titrasi dimulai



Terbentuknya endapan perak iodide (kekeruhan) menunjukkan titik akhir titrasi.

2) Titrasi ion klorida dengan ion merkuri (II)

Ion merkuri (II) dengan beberapa anion seperti klorida, bromida, sianida dan tiosianat dapat membentuk garam yang sedikit mengion. Reaksi antara ion klorida dan ion merkuri (II) dapat ditulis sebagai berikut :



Dua kompleks yang terakhir pada pembentukan HgCl_4^- jauh kurang stabil bila dibandingkan dengan dua kompleks yang pertama. Jadi dalam titrasi suatu larutan klorida dengan suatu garam merkuri (II)

terionisasi misalnya merkuri (II) nitrat, terdapat penurunan pH_g ($pH_g = -\log [Hg^{2+}]$) yang mendadak bila pembentukan $HgCl_2$ pada hakekatnya lengkap.

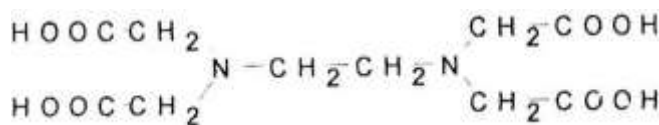
Pada titrasi ion klorida dengan ion merkuri (II) ini digunakan larutan natrium nitroprusida, $Na_2Fe(CN)_5NO$ sebagai indikator yang akan membentuk endapan putih merkuri (II) nitroprusida. Titik akhir titrasi ditandai dengan terbentuknya kekeruhan putih.

Selain natrium nitroprusida dapat juga digunakan difenil karbazida (tidak berwarna) dan difenil karbazida (jingga) sebagai indikator yang akan membentuk kompleks merkuri (II) yang berwarna ungu tua. Pada penggunaan kedua indikator ini perlu pengendalian pH larutan yang akan dititrasi

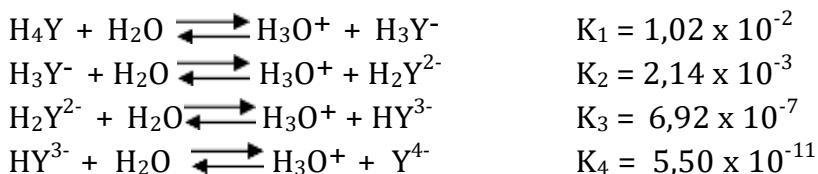
8.5 Titrasi dengan ligan polidentat

Ion logam dengan beberapa ligan polidentat dapat membentuk kompleks yang larut dalam air. Berbeda dengan ligan monodentat yang dapat bereaksi dalam beberapa tahap, ligan polidentat ini bereaksi hanya dalam satu tahap pada pembentukan kompleks. Selain itu reaksinya pun sederhana yaitu membentuk kompleks 1:1. Telah dikenal berbagai ligan polidentat tetapi yang akan dibicarakan adalah titrasi ion logam dengan ligan asam etilendiamin tetra asetat (EDTA)

EDTA adalah kependekkan dari ethylendiamine-tetraacetic acid yang mempunyai struktur molekul berikut :



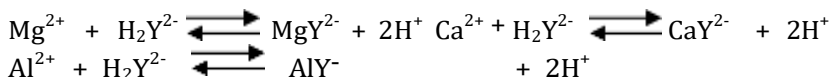
Molekul EDTA mempunyai enam posisi untuk berikatan dengan ion logam yaitu empat gugus karboksil dan dua gugus amin. Jadi EDTA adalah heksadentat. Beberapa gugus EDTA sering disingkat H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , dan Y^{4-} , H_4Y menyatakan EDTA sebagai asam bebasnya. Asam H_4Y ini dalam air terionisasi melalui tahapan sebagai berikut:



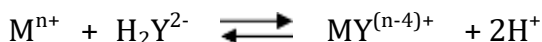
Ion-ion mana terdapat dalam larutan, tergantung pH larutan. Spesi Y^{4-} terdapat dalam larutan dengan $\text{pH} > 10$.

EDTA dalam bentuk asam sukar larut dalam air, oleh karena itu pada umumnya digunakan garam natriumnya yaitu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ yang larut dengan baik dalam air. Nama dagang dari garam dinatrium EDTA yaitu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adalah trion B,

Complexone III atau Titrilex III. Selama titrasi ion logam dengan $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ selalu terjadi ion hidrogen, contoh :

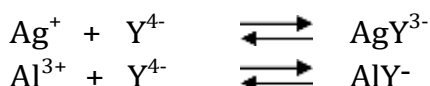


Reaksi-reaksi tersebut secara umum ditulis



Oleh karena selama titrasi terbentuk ion H^+ maka untuk mencegah perubahan pH digunakan larutan buffer.

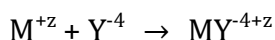
Larutan EDTA sangat penting sebagai titran karena EDTA bergabung digunakan dengan ion logam dengan perbandingan 1:1 tanpa memperdulikan muatan kation. Contoh:



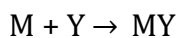
EDTA adalah pereaksi yang sangat baik karena membentuk kelat dengan semua kation dan kelat ini cukup stabil. Bentuk ion kompleks EDTA dengan ion logam bervalensi dua diperhatikan dalam Gambar 10.1. di atas.

Kekuatan atau stabilitas kompleks dengan EDTA adalah berbeda-beda antara ion logam yang satu dengan lainnya. Konstanta pembentukan (seringkali disebut konstanta stabilitas) adalah suatu ukuran kekuatan suatu kompleks

Reaksi umum pembentukan suatu kompleks logam-EDTA adalah



Dalam bentuk tanpa muatan, reaksi ini adalah



Konstanta pembentukan dinyatakan sebagai

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

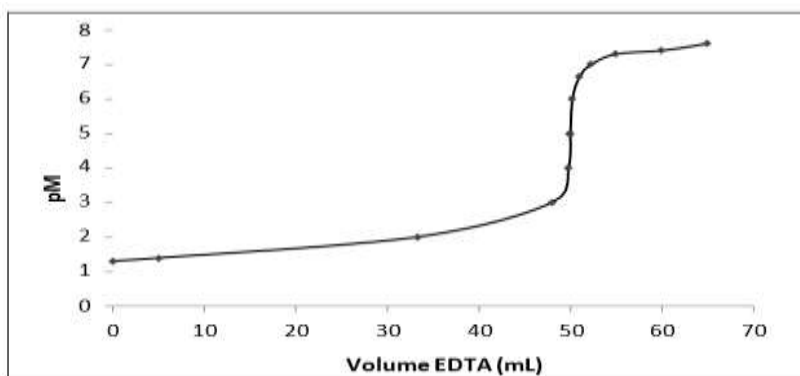
Sebagai catatan, pada konstanta pembentukan yang digambarkan, Y^{4-} (ditulis singkat dengan Y) adalah spesies reaktif EDTA yang sesungguhnya. Beberapa nilai konstanta pembentukan kompleksatom pusat dengan EDTA seperti Tabel 8.1.

Tabel 8. 1. Konstanta pembentukan kompleks EDTA dengan berbagai logam pada suhu 20 °C,konsentrasi ion 0,1M.

Ion logam	Log KMY	Ion logam	Logam KMY
Fe^{3+}	25,1	Al^{3+}	16,13
Hg^{2+}	21,80	Fe^{2+}	14,33
Cu^{2+}	18,80	Mn^{2+}	13,79
Ni^{2+}	18,62	Ca^{2+}	10,70
Pb^{2+}	18,04	Mg^{2+}	8,69
Zn^{2+}	16,50	Ba^{2+}	7,76
Cd^{2+}	16,46	Ag^{2+}	7,3
Co^{2+}	16,31		

8.6 Kurva Titrasi Kompleksometri

Kurva titrasi kompleksometri merupakan plot pM dan volume larutan EDTA yang ditambahkan (Gambar 10.2). pM adalah logaritma negatif konsentrasi ion logam bebas, $pM = -\log [M^{n+}]$. Sebagaimana pada kurva titrasi asam-basa, titik ekuivalen titrasi berada pada titik infleksi/pembengkokan kurva yaitu saat pM mengalami kenaikan secara drastis terhadap volume larutan EDTA.



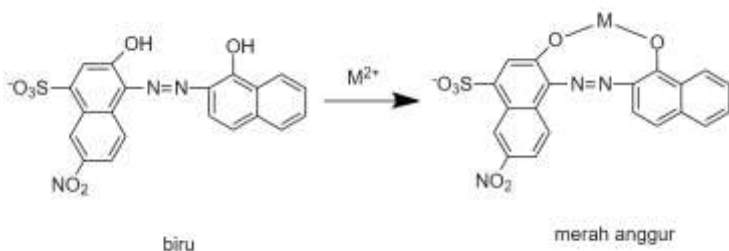
Gambar 8. 2. Kurva titrasi kompleksometri untuk 50 mL M^{2+} 0,05 M dengan EDTA 0,05 M pada pH tertentu

8.7 Indikator Titrasi Kompleksometri

Indikator yang digunakan dalam titrasi kompleksometri adalah zat warna organik yang dapat membentuk kompleks yang cukup stabil dengan ion logam. Indikator jenis ini disebut indikator metalokromik. Kompleks logam-indikator harus memberikan warna yang berbeda dengan indikator sebelum terkomplekskan guna memudahkan deteksi titik akhir titrasi. Selain itu, konstanta pembentukan kompleks logam-indikator juga harus lebih rendah daripada konstanta pembentukan logam dan ligan utamanya (misal EDTA).

Misalnya, penggunaan indikator Eriochrome Black T (EBT) pada titrasi Ca^{2+} dengan EDTA. Sebelum titrasi, indikator EBT ditambahkan ke dalam larutan Ca^{2+} , sehingga terbentuk kompleks Ca-EBT yang berwarna merah anggur (Gambar 10.3). Selama titrasi, EDTA (tak berwarna) akan bereaksi dengan Ca^{2+} dan menarik Ca^{2+} yang terikat oleh EBT, karena K_f kompleks Ca-EDTA lebih besar dari Ca-EBT. Setelah semua Ca^{2+} terikat oleh EDTA, larutan berubah warna menjadi biru (warna asal EBT) karena EBT tidak lagi

mengikat Ca^{2+} . Perubahan warna inilah yang digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi.



Gambar 8. 3. Reaksi kation bervalensi 2 (M^{2+}) dengan Eriochrome Black T (EBT). Terjadi perubahan warna dari biru (EBT) menjadi merah anggur (kompleks M-EBT)

Akurasi titik akhir titrasi tergantung pada kekuatan kompleks logam indikator dan logam-ligan. Apabila kompleks logam-indikator terlalu kuat, maka perubahan warna akan terdeteksi setelah titik ekuivalen. Dan sebaliknya, apabila kompleks logam-indikator terlalu lemah, maka perubahan warna terjadi sebelum titik ekuivalen. Sebagian besar indikator metalokromik adalah asam atau basa lemah, sehingga perubahan warnanya dipengaruhi oleh pH (Tabel 10.2).

Tabel 8. 2. Beberapa contoh indikator metalokromik

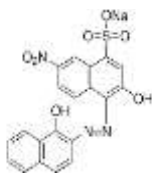
Indikator	pH	Logam analit
Calmagite	9 – 11	Ba, Ca, Mg, Zn
Eriochrome Black T	7,5 – 10,5	Ba, Ca, Mg, Zn
Eriochrome blue black R	8 – 12	Ca, Mg, Zn, Cu
Murexide	6 – 13	Ca, Ni, Cu, Co
Asam salisilat	2 – 3	Fe

*Perubahan warna yang terjadi pada titik ekuivalen dapat berbeda pada kondisi pH yang berbeda dan juga untuk logam yang berbeda.

Indikator yang banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri :

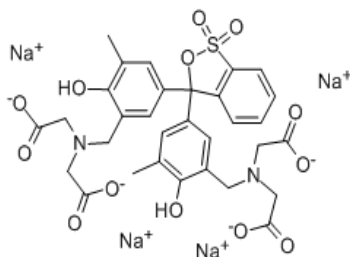
a. Hitam eriochrom

Indikator ini peka terhadap perubahan kadar logam dan pH larutan. Pada pH 8 -10 senyawa ini berwarna biru dan kompleksnya berwarna merah anggur. Pada pH 5 senyawa itu sendiri berwarna merah, sehingga titik akhir sukar diamati, demikian juga pada pH 12. Umumnya titrasi dengan indikator ini dilakukan pada pH 10.



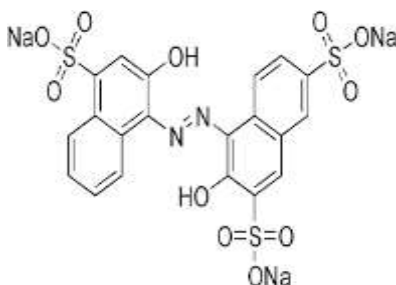
b. Jingga xylenol

Indikator ini berwarna kuning sitrun dalam suasana asam dan merah dalam suasana alkali. Kompleks logam-jingga xylenol berwarna merah, karena itu digunakan pada titrasi dalam suasana asam.



c. Biru Hidroksi Naftol

Indikator ini memberikan warna merah sampai lembayung pada daerah pH 12 –13 dan menjadi biru jernih jika terjadi kelebihan edetat. Titrasi kompleksometri umumnya dilakukan secara langsung untuk logam yang dengan cepat membentuk senyawa kompleks, sedangkan yang lambat membentuk senyawa kompleks dilakukan titrasi kembali.



8.8 Teknik dan Kegunaan titrasi dengan EDTA

1). Berbagai cara titrasi EDTA

Titration of metal ions with EDTA can be carried out as follows :

a. Titrasi langsung

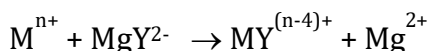
This titration can be carried out against a small number of 25 cations by using metal indicators. The reaction of complex formation, such as citrate and tartrate, is often added for prevention of metal hydroxide precipitates. Buffer $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ with pH 9 to 10 is often used for metal ions that form complexes with ammonia. Metal ion solutions are titrated directly with standard EDTA solution which has previously been buffered.

b. Titrasi kembali

Titration ini digunakan apabila reaksi antara kation dengan EDTA lambat atau apabila indikator yang sesuai tidak ada. Larutan logam ditambahkan larutan standar EDTA berlebih dan kemudian di buffer. Kelebihan larutan standar EDTA dititrasi kembali dengan larutan standar ion logam lain. Larutan standar EDTA ditambahkan berlebih dan yang bersisa dititrasi dengan larutan standar Mg dengan menggunakan calmagrite sebagai indikator. Kompleks Mg-EDTA mempunyai stabilitas relatif rendah dan kation yang ditentukan tidak digantikan dengan magnesium. Cara ini dapat juga untuk menentukan logam dalam endapan, seperti Pb di dalam PbSO_4 dan Ca dalam CaSO_4 .

c. Titrasi Substitusi

Titration ini berguna bila tidak ada indikator yang sesuai untuk ion logam yang ditentukan. Misalnya, larutan ion logam yang dapat membentuk kompleks $\text{MY}^{(n-4)+}$ yang lebih stabil dari ion logam lainnya.



Mg^{2+} ekuivalen dengan M^{n+} kemudian dititrasi dengan larutan baku EDTA, misal Ca^{2+} dengan Mg^{2+} . Sebuah larutan berlebih yang mengandung kompleks Mg-EDTA ditambahkan dan ion logam, misalnya M^{2+} , menggantikan magnesium dari kompleks EDTA yang relative lemah itu.

d. Titrasi Tidak Langsung

Titration ini beberapa jenis telah dilaporkan, antara lain penentuan sulfat dengan menambahkan larutan baku barium berlebihan dan menitrasi

kelebihan tersebut dengan EDTA. Juga pospat sudah ditentukan setelah pengendapan 151 sebagai MgNH_4PO_4 yang tidak terlalu sukar larut lalu menitrasi kelebihan Mg.

e. Titrasi alkalimetri

Dengan menambahkan larutan $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ berlebihan kepada larutan analat yang bereaksi netral. Ion hydrogen yang dibebaskan dititrasi dengan larutan baku basa

2) Penggunaan Titrasi Kompleksometri

a. Penetapan Total Kesadahan Air

Pada umumnya kesadahan jumlah air, disebabkan oleh kandungan garam Kalsium atau Magnesium. Larutan ion Mg^{2+} dan ion Ca^{2+} dititar secara kompleksometri dengan larutan EDTA dan digunakan petunjuk EBT. Pertama-tama EDTA akan bereaksi dengan ion Ca^{2+} , kemudian dengan ion Mg^{2+} dan akhirnya dengan senyawa rangkai Mg-EBT yang berwarna merah anggur. Titik akhir pada pH 7-11, dengan adanya perubahan warna dari merah anggur menjadi biru yang berasal dari larutan petunjuk yang bebas.

b. Penetapan kadar Mg dan MgCl_2

Pada umumnya kesadahan jumlah air, disebabkan oleh kandungan garam Kalsium atau Magnesium. Larutan ion Mg^{2+} dan ion Ca^{2+} dititrasi secara kompleksometri dengan larutan EDTA dan digunakan petunjuk EBT. Pertama-tama EDTA akan bereaksi dengan ion Ca^{2+} , kemudian dengan ion Mg^{2+} dan akhirnya dengan senyawa rangkai Mg-EBT yang berwarna merah anggur. Titik

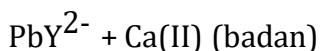
akhir pada pH 7-11, dengan adanya perubahan warna dari merah anggur menjadi biru yang berasal dari larutan penunjuk yang bebas

c. Analisis Kadar Attapulgit dalam Tablet A

Attapulgit dalam tablet A dapat ditetapkan dengan cara titrasi kompleksometri. Attapulgit dapat dititrasi dengan EDTA 0,05 M. Dengan indikator EDTA akan menghasilkan titik akhir berwarna biru kecoklatan

d. Penentuan ion Al, Zn, Th, dan Pb

Orang yang keracunan Pb diselidiki dengan larutan standar EDTA sebagai berikut :



8.9 Latihan

- 1) Kadar kalsium karbonat pada cangkang telur akan ditentukan dengan titrasi kompleksometri. Sebanyak 5,7260 g cangkang telur yang telah dikeringkan dilarutkan dalam 25 mL larutan HCl 6,00 M. Bagian yang tak larut dipisahkan melalui penyaringan dan filtrat hasil penyaringan diencerkan sehingga volumenya 250 mL. Sebanyak 10 mL hasil pengenceran dititrasi dengan larutan EDTA 0,0502 M pada pH 10. Jika titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan 39,88 mL EDTA, berapakah kadar kalsium karbonat dalam sampel cangkang telur (%b/b).
- 2) Sebutkan nama dagang dari senyawa EDTA, dan gambarkan struktur dari senyawa EDTA tersebut!.
- 3) Sebutkan cara-cara titrasi ion logam dengan EDTA dan jelaskan !

8.10 Tugas

- 1) Larutan sebanyak 50,00 mL mengandung ion Ni^{2+} maupun ion Pb^{2+} memerlukan 46,32 mL larutan 0,02041 M EDTA untuk titrasi kedua logam. Sebuah contoh ke dua 50,00 mL dititrasi dengan KCN untuk menutupi nikel dan kemudian dititrasi dengan 30,28 mL larutan EDTA yang sama. Hitung molaritas ion-ion Ni^{2+} dan Pb^{2+}
- 2) Hitunglah harga-harga pCa pada penambahan 5,00, 15,00, 20,00, 24,00, 26,00 dan 35,00 mL EDTA 0,0100 M kepada 25,00 mL larutan Ca^{2+} 0,0100 M.
- 3) Carilah informasi mengenai pengaruh pengompleks lain pada kurva dan berikan contohnya

8.11 Rangkuman

Kompleksometri adalah jenis titrasi dimana titran dan titrat saling mengkompleks, jadi membentuk hasil berupa senyawa kompleks. Reaksi kompleks yang terbentuk dianggap sebagai reaksi asam basa Lewis dengan ligan bertindak sebagai basa, dengan menyumbangkan sepasang elektronnya kepada kation yang merupakan asamnya. Prinsip dasar dari titrasi kompleksometri adalah terjadinya reaksi pembentukan ion ion kompleks antara bahan yang akan dianalisis dan titran.

Titration kompleksometri atau kelatometri adalah suatu jenis titrasi dimana reaksi antara bahan yang dianalisis dan titrat akan membentuk suatu kompleks senyawa. Kompleks senyawa ini disebut kelat dan terjadi akibat titran dan titrat yang saling mengkompleks. Kurva titrasi kompleksometri merupakan hubungan antara $-\log$ konsentrasi ion logam, $-\log[\text{M}^{n+}]$, sebagai fungsi volume titran dalam hal ini larutan EDTA. Perhitungan

konsentrasi ion logam dibedakan atas empat daerah kurva titrasi yaitu sebelum penambahan titran, sebelum titik ekuivalen, dan setelah titik ekuivalen.

DAFTAR PUSTAKA

- Alauhdin, M. 2020. Buku Ajar Kimia Analitik Dasar. Unnes Press.
- Day, R. A dan Underwood, A.L. 2010. Analisis Kimia Kuantitatif. Jakarta: Erlangga
- Hansen, S., Bjergaard, S.P., Rasmussen, K. 2012. Introduction to Pharmaceutical Chemical Analysis. New York: John Wiley & Sons Ltd.
- Khopkar, S.M. 2014. Konsep Dasar Kimia Analitik. Jakarta: UI Press
- Rohman, A., Martono, S., Sudjadi., Marsyudi, A. 2019. Analisis Obat secara Volumetri. Yogyakarta: UGM Press
- Rohman, A dan Gandjar, I. G. 2007. Kimia Farmasi Analisis. Yogyakarta: Pustaka Pelajar
- Lukum, A. 2022. Buku Ajar Dasar-dasar Kimia Analitik. FMIPA Universitas Gorontalo

BAB 9

PERALATAN DAN METODE ANALISIS KIMIA

Oleh Eka Susanti Hp.

9.1 Tujuan Pembelajaran

Setelah membaca bab ini, mahasiswa diharapkan dapat :

- Mengetahui dan menguasai peralatan dan Teknik dasar pembuatan larutan yang digunakan dalam laboratorium

9.2 Peralatan Utama Analisa Kuantitatif

Dalam melakukan analisis kimia diperlukan peralatan yang kuantitatif dan sesuai dengan metode analisis yang digunakan. Berikut ini akan diuraikan hal-hal yang penting dilakukan untuk seorang praktikan dalam laboratorium:

1. Meja harus dijaga agar bersih dan harus tersedia lap meja sehingga ceceran bahan kimia padat atau cair dapat segera dibuang.
2. Semua alat kaca harus benar-benar bersih, dan jika telah dibiarkan agak lama, maka harus dibilas dengan air suling sebelum digunakan
3. Alat-alat tanpa kecuali tak boleh berserakkan di atas meja kerja, ini sangat penting untuk menghindari kebingungan bila sedang dilakukan penetapan duplikat. Alat yang tidak dipakai hendaknya dikembalikan di lemari.
4. Jika suatu larutan, endapan filtrat dan sebagainya

disimpan untuk pengerjaan berikutnya, maka wadah harus dibubuhi etiket sehingga isinya mudah diidentifikasi, dan wadah harus ditutup.

5. Botol reagensia harus segera dikembalikan setelah digunakan.
6. Semua penetapan dilakukan triplo (tiga kali pengulangan)
7. Harus menyediakan buku catatan untuk merekam pengamatan.

Berikut ini peralatan kuantitatif yang digunakan dalam metode analisis, antara lain :

9.2.1 Alat-alat Volumetri

Menggunakan alat-alat volumetri dengan benar merupakan syarat untuk memperoleh hasil yang benar pada analisis kuantitatif. Alat-alat volumetri terbuat dari gelas bila digunakan harus benar-benar bersih dan dinding dalamnya harus bebas dari lemak selain itu alat-alat gelas volumetri yang digunakan dalam analisa kuantitatif harus memberikan volume cairan sesuai dengan volume yang tertera pada alatnya. Ketepatan dan keakuratan hasil yang diperoleh pada analisa sangat ditentukan oleh alat ukur yang dipergunakan, jadi pipet seukuran, buret dan labu ukur ketepatan volumenya harus benar. Untuk mengetahui kebenaran volume alat gelas sesuai dengan alat itu harus tertera (*dikalibrasi*).

Bila ditinjau dari cara peneraannya, alat-alat gelas volumetri dapat dibagi menjadi dua golongan yaitu :

- a) Alat-alat yang ditera terhadap zat cair yang dikeluarkannya, misalnya : Buret dan pipet volume (*pipet gondok*).
- b) Alat yang ditera terhadap zat cair yang

mengisinya, misalnya : labu ukur (*Volumetric Flash*).

Untuk membaca skala pada alat-alat tersebut harus diperhatikan posisi mata terhadap permukaan cairan (miniskus) yang tepat ditunjukkan oleh permukaan cairan pada skala alatnya

1. Buret

Buret digunakan untuk memindahkan cairan dengan variasi volume. Buret merupakan alat yang biasa digunakan dalam titrasi, ukurannya bermacam-macam, ada yang 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, dan 100 mL. Ketelitian pembacaan buret dengan skala 0,1 mL adalah satu desimal, sedangkan desimal keduanya dapat ditaksir. Pada mikro buret dengan skala 0,01 mL, ketelitiannya adalah dua desimal, sedangkan desimal ketiganya ditaksir. Jadi pembacaan buret dengan skala terkecil 0,1 mL adalah dua desimal, sedangkan oembacaan buret dengan skala 0,01 mL adalah tiga desimal. Sebelum digunakan, buret yang telah bersih dibilasi dahulu dengan larutan yang akan diisikan ke dalamnya (larutan penitrasi).



Gambar 9. 1. Buret

Contoh cara mencatat volume yang dikeluarkan dari buret untuk titrasi adalah sebagai berikut :

Tabel 9. 1. Cara mencatat volume titrasi

	Titrasi		
	Ke I	Ke 2	Ke 3
Awal	0,00 mL	0,00 mL	0,00 mL
Akhir	12,54 mL	12,55 mL	12,48 mL
Pemakaian	12,54 mL	12,55 mL	12,48 mL

Jadi rata-rata pemakaian

$$\begin{aligned}
 &= \frac{12,54 + 12,55 + 12,48}{3} \quad \text{mL} \\
 &= 12,523 \\
 &= 12,52 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

2. Pipet Gondok (Pipet volume)

Pipet gondok yang biasa disebut pipet seukuran, volume pipet, pipet transfer atau volumetrik pipet digunakan untuk memindahkan larutan yang volumenya ditentukan dan diketahui dengan tepat dari suatu wadah ke wadah lainnya (digunakan untuk mengukur sevolume tertentu suatu larutan)



Gambar 9. 2. Pipet volume

Pipet gondok mempunyai ukuran bermacam-macam, misalnya 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, dan 100 mL.

Sebelum digunakan pipet gondok yang sudah bersih harus dibilas dengan larutan yang akan dipipet sebanyak 2-3 kali.

3. Labu Ukur (Labu takar)

Labu ukur disebut juga labu takar atau labu volumetri. Ukurannya bermacam-macam, ada yang 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1 L, dan 2 L. Salah satu kegunaan dari labu ukur adalah untuk membuat larutan standar yaitu larutan yang konsentrasinya diketahui dengan tepat.



Gambar 9. 3. Labu ukur

9.2.2 Neraca Analitik

Neraca merupakan alat yang penting dalam kimia analitik. Ada dua macam neraca yaitu neraca dua piring (neraca lengan sama) dan neraca piring tunggal (neraca lengan tidak sama/neraca beban konstan).

Pada neraca dua piring, mula-mula ditentukan dahulu posisi kesetimbangan balok neraca (titik nol), kemudian benda/zat yang akan ditimbang diletakkan pada piring neraca kiri, dan anak timbangan pada piring neraca kanan sehingga jarum neraca kembali pada posisi asal. Anak timbangan atau batu timbangan 1 sampai 100 gram biasanya terbuat dari kuningan atau perunggu dan dilapisi dengan logam misalnya, kromium. Sedangkan anak timbangan yang kurang dari satu gram biasanya dibuat dari aluminium. Anak-anak timbangan tersebut bila digunakan tidak boleh dipegang dengan menggunakan jari tetapi harus dipegang dengan menggunakan pinset.

Untuk analisa secara kuantitatif, dapat digunakan neraca kasar untuk berat sementara dan neraca analitik untuk berat yang lebih teliti sampai dengan desimal

keempat (persepuluhan miligram). Salah satu contoh neraca analitik adalah neraca ayun yang gambarnya dapat dilihat pada gambar 9.4.



Gambar 9. 4. Neraca ayun

9.1.3 Alat-alat Gravimetri

Beberapa alat yang biasa digunakan dalam melakukan analisa gravimetri antara lain krus porselin, dan deksikator.

1. Krus Porselin

Krus porselin bentuk dan ukurannya bermacam-macam; digunakan untuk memijarkan zat, misalnya pada analisa gravimetri. Bila dipijarkan krus ditempatkan pada segitiga porselin diatas kaki tiga, dan untuk memegang krus digunakan penjepit krus. Selain krus porselin terdapat juga krus platina



Gambar 9. 5. Penanganan emdapan dalam krus

2. Deksikator

Deksikator ada yang terbuat dari gelas dan ada yang terbuat dari logam aluminium.

- Yang terbuat dari logam Aluminium, garis tengah permukaannya ≈ 15 cm, mempunyai tutup dan lapisan berlubang-lubang untuk menempatkan cawan porselin. Zat pengering yang ditempatkan dalam eksikator logam adalah silika gel. Digunakan untuk menyimpan cawan porselin sewaktu dilakukan pemijaran dan penimbangan.
- Yang terbuat dari gelas, disebut juga eksikator. Bentuk dan ukurannya bermacam-macam. Di dalamnya terdapat lempeng porselin yang berlubang-lubang untuk menyimpan cawan porselin atau tempat lain yang diisi dengan zat akan dikeringkan. Di bawah porselin berlubang ditempatkan zat pengering, misalnya asam sulfat pekat, kalsium oksida atau silika gel.

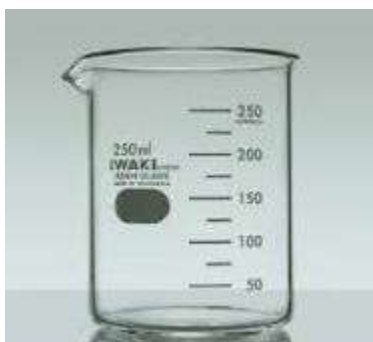


Gambar 9. 6. Deksikator

9.1.4 Peralatan Gelas lainnya

1. Gelas Kimia (*beaker*)

Gelas kimia ada yang berukuran 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 600 mL, 1000 mL, terbuat dari bahan borosilikat dan tahan panas. Kalau memanaskan suatu zat dalam gelas kimia jangan dipanaskan langsung dengan api tetapi gunakanlah alas kasa asbes. Selain itu ada juga jenis gelas kimia yang terbuat dari bahan polipropilena yang tidak tahan terhadap panas, tetapi tahan terhadap asam dan basa.



Gambar 9. 7. Gelas kimia

2. Gelas Ukur (*Cylinder, graduated, glass*)

Gelas ukur ada yang berukuran 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL, dan 100 mL. Gelas ini hanya digunakan untuk mengukur volume cairan, dan bukan sebagai wadah untuk melarutkan zat kimia tertentu.



Gambar 9. 8. Gelas ukur

3. Labu Ukur (*Flask, volumetric*)

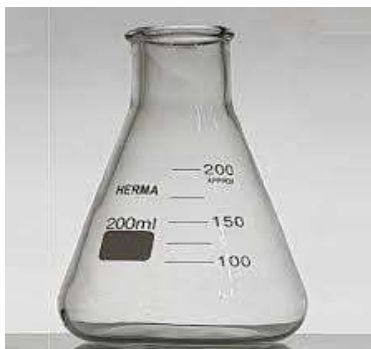
Labu ukur ada yang berukuran 10 mL, 50 mL, 250 mL, 500 mL dan 1000 mL, yang biasanya digunakan untuk membuat larutan sebanyak volume tertentu dengan konsentrasi tertentu pula.



Gambar 9. 9. Labu ukur

4. Labu Erlenmeyer

Labu erlemeyer ada berukuran 125 mL dan 250 mL. Labu ini biasanya digunakan sebagai wadah larutan pada saat titrasi.



Gambar 9. 10. Labu Erlemeyer

5. Corong (*Funnel*)

Corong ada yang terbuat dari gelas dan ada yang terbuat dari polipropena dengan ukuran garis tengah 65 mm dan 150 mm. Corong ini biasanya digunakan untuk menyaring larutan dengan kertas saring.



Gambar 9. 11. Corong

6. Tabung Reaksi (*Test tube*)

Tabung reaksi ada yang berukuran 10 x 75 mm, 13 x 100 mm, 16 x 150 mm, 25 x 150 mm. Tabung ini biasanya hanya digunakan untuk mengamati perubahan-perubahan yang terjadi dalam reaksi kimia (test).



Gambar 9. 12. Tabung reaksi

7. Pipet tetes kecil (*pippet dropping small*)

Pipet tetes digunakan untuk memindahkan beberapa tetes zat cair.



Gambar 9. 13. Pipet tetes

8. Kolom Kromatografi (*Coloum chromatography*)

Kolom atau tabung gelas panjang 26 cm dengan diameter tabung 16 mm. Dalam penggunaannya kolom ini diisi dengan adsorben yang sesuai. Umpamanya: talk, silika gel, aluminium oksida, tepung selulosa, resin dan sebagainya. Zat yang akan diselidiki berupa cairan di tuangkan melalui bagian atas tabung.



Gambar 9. 14. Kolom Kromatografi

9. Tabung U dengan pipa samping

Dapat digunakan sebagai alat elektrolisis beberapa larutan tertentu. Elektrodanya dipasang pada kedua mulut tabung.



Gambar 9. 15. Tabung U dengan pipa samping

9.2 Peralatan Pendukung lainnya dalam Analisis Kimia

1. Cawan Porselin (*Crucible porcelin*)

Isi cawan 15 mL, mempunyai tutup. Cawan ini tahan terhadap panas, sangat berguna untuk memanaskan, mengeringkan atau membakar zat-zat kimia



Gambar 9. 16. Cawan Porselin

2. Pinggan Uap Porselin

Pinggan porselin, isinya 120 mL dengan garis tengah 8 cm. Pinggan ini biasanya digunakan untuk menguapkan larutan atau mengeringkan zat padat yang basah. Pada saat menggunakan alat ini hendaknya alas kasa asbes digunakan setiap kali pemanasan.



Gambar 9. 17. Pinggan uap porselin

3. Lumpang dan Alu (*Mortar and Pestle*)

Lumpang dan Alu ada yang berukuran 80 mm dan 150 mm, terbuat dari porselin. Alat ini digunakan untuk menghancurkan dan menghaluskan bongkah-bongkah zat padat. Geruslah bahan yang akan dihancurkan dan jangan ditumbuk.



Gambar 9. 18. Lumpung dan Alu

4. Penjepit Tabung Reaksi

Terbuat dari kayu, yang digunakan untuk menjepit mulut tabung reaksi pada saat pemanasan.



Gambar 9. 19. Penjepit tabung reaksi

5. Tang Besi

Tang besi biasanya digunakan untuk memegang sesuatu yang panas, tetapi bukan untuk menjepit tabung reaksi.



Gambar 9. 20. Tang besi

6. Klem Serba Guna (*Clamp universal*)

Klem ini berukuran 13 x 19 mm, yang terbuat dari logam dan dipasang pada penjepit klem



Gambar 9. 21. Klem serba guna

7. Cincin Besi Bertangkai

Alat ini mempunyai garis tengah lingkaran bagian dalam 50 mm. Biasanya dipasang pada statif.



Gambar 9. 22. Cincin besi bertangkai

8. Kasa asbes (*Gauze, wire*)

Ukuran kasa 14 x 14 cm, digunakan sebagai alas pada pemanasan alat-alat gelas. Asbes adalah suatu bahan yang beracun, oleh karena itu diusahakan agar debunya tidak sampai masuk ke dalam (melalui hidung atau mulut)



Gambar 9. 23. Kasa asbes

9. Kaki Tiga (*Tripod*)

Alat ini mempunyai garis tengah 13 cm, tinggi 15 cm. Digunakan sebagai tungku dan terbuat dari batang besi.



Gambar 9. 24. Kaki tiga

10. Pelat tetes Porselin

Pelat tetes ini mempunyai 12 lekukan. Digunakan sebagai tempat untuk menguji keasaman larutan. Potongan kecil-kecil kertas lakmus atau kertas indikator universal diletakkan pada lekukan pelat tetes. Sedangkan larutan yang akan di uji ditetaskan pada lekukan pelat tetes. Dengan cara ini pemakaian bahan menjadi sangat hemat sekali.



Gambar 9. 25. Pelat tetes porselin

9.3 Bahan Kimia Yang digunakan dalam Analisis Kimia dan Sifat-sifatnya

Semua zat kimia harus dianggap mempunyai kemungkinan besar berbahaya, walaupun sebenarnya bahaya tersebut umumnya berasal dari *penggunaan yang salah*. Secara umum, zat kimia tidak baik ditangani dengan tangan yang telanjang (harus memakai sarung tangan, memipet larutan tidak boleh dengan mulut).

Liquid yang *corrosive* seharusnya dibawa naik atau turun dengan lift (jaringan dengan tangga). Setiap orang yang bekerja dengan bahan-bahan berbahaya dimana efeknya mungkin kumulatif, harus dicek ke dokter secara teratur.

9.3.1 Zat kimia yang segera melukai kulit

1. Asam kuat

Termasuk asam kuat sulphuric, nitric, hydrochloric, chromic, glacial acetic, dan lain-lain. Asam-asam kuat sangat merusak kulit, merusak/ menghancurkan kertas, kayu, pakaian, dan juga menyerang banyak jenis logam.

Mencampur asam sulfat pekat dengan air akan menghasilkan larutan panas. Jangan pernah menuang air ke dalam asam pekat dalam wadah (terutama asam sulfat), karena asam tersebut mungkin memercik dan wadah gelas mungkin pecah karena panas tinggi yang dihasilkan. Gunakan sarung tangan dan kaca mata pelindung.

Oleum bahkan lebih reaktif dan korosif dari H_2SO_4 pekat dan lebih baik diencerkan dengan H_2SO_4 pekat dahulu sebelum ditambahkan ke air. Larutan asam yang panas dalam beaker atau tabung reaksi sebaiknya dipegang dengan tang/ penjepit.

Nitric Acids pekat dan berasap menyebabkan luka bakar pada kulit yang lama sembuh dan mungkin meninggalkan parut. Asap/uapnya beracun. Untuk menyeka percikan nitric acid dianjurkan memakai larutan sodium hipoklorida 2%.

Hydrofluoric acid dapat menyebabkan luka bakar serius yang mungkin tidak terasa sakit pada mulanya. Jika terkena larutan ini, cuci segera dengan air yang banyak, lalu diseka dengan larutan sodium bikarbonat dan bawa ke dokter untuk diobati.

2. Basa Kuat

Termasuk basa kuat *caustic soda* (soda api), *caustic potash*, *lime*, sodium peroksida, dan lain-lain. Beberapa basa kuat, jika dicampur dengan air juga akan menghasilkan panas yang sangat. Untuk mengencerkannya, seperti halnya asam, basa harus ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam air sampai semua terlarut.

Jangan tambahkan air panas ke dalam basa kuat untuk mengencerkannya, karena panas yang dikeluarkan mungkin memuncratkan cairan keluar dari tabung reaksi. Bekerja dengan basa kuat, *gunakan sarung tangan, kacamata pelindung dan tongkat penjepit*.

Membuka wadah larutan ammonia pekat harus sangat hati-hati. Larutan ini harus disimpan di tempat sejuk untuk meminimumkan tekanan yang dapat menghasilkan semburan cairan yang keras ketika tutup wadah dibuka.

3. Berbagai zat kimia lain yang berbahaya

Zat-zat kimia yang bereaksi keras dengan air seperti : **titanium klorida, aluminium klorida, tionil klorida, asam kloro sulfonat, sulponil**

klorida, fosfor klorida. Dalam hal ini **sulfur dioksida** dan/atau hidrogen klorida mungkin dihasilkan yang menyebabkan luka pada paru-paru.

Titanium tetraklorida harus ditangani dengan sangat hati-hati. Mengencerkan zat ini dengan air harus betul-betul dikontrol dengan menggunakan es yang dingin jika mungkin, dan dilakukan dalam lemari asam. Jika memerciki kulit, cuci segera dengan air yang banyak.

Bromine dapat menyebabkan luka bakar hebat dan sangat iritasi pada mata, hidung dan paru-paru. Luka bakar kulit harus dicuci dengan sejumlah air yang banyak dan dibersihkan dengan larutan ammonia atau Natrium tiosulfat encer.

Yellow phosphorus (fosfor kuning) terbakar secara spontan dalam air dingin. Jangan biarkan kontak dengan minyak atau pelumas. Bagian kulit yang terkena bahan ini harus diobati dengan larutan natrium bikarbonat 5% dan diikuti oleh larutan tembaga sulfat 5%.

Sodium akan menyala, atau bahkan meledak, jika dibiarkan kontak dengan air. Residunya jangan dibuang ke dalam bak pencuci, tetapi harus dilarutkan dulu sebentar dalam *methyalted spiritus*.

9.3.2 Pemilihan Metode Analisis

Penentuan kadar suatu komponen dalam cuplikan dapat dilakukan dengan berbagai metode/teknik. Teknik-teknik tersebut pada dasarnya berbeda dalam hal sensitifitas, selektifitas, biaya, kehandalan dan juga waktu yang diperlukan. Pada tabel 11.1 dapat di lihat ikhtisar dari beberapa metode dan spesifikasinya.

Tabel 9. 2. Beberapa metode analisis beserta spesifikasinya

Metode	Jenis/Teknik	Kecepatan	Biaya relatif	Daerah konsentrasi*)	Ketelitian
Gravimetri	Klasik	L	R	1 - 2	T
Titrimetri		S	R	1 - 4	T
Coulomb Voltmetri Potensiometri Spektrofotometri SSA SEA Kromatografi	Instrumen	L - S S S - C S - C C C C	R - S S R - S R - S S - T T S - T	1 - 4 3 - 10 1 - 7 3 - 6 3 - 9 5 - 9 3 - 9	S
(GLC, HPLC)					
Aktivitas Netron x - ray fluoresensi	Non destruktif	L C	T T	Sangat kecil	

*) Konsentrasi dalam $-\log C$;

C = mol/L L= Lambat; C=

Cepat; R = Rendah;

T= Tinggi; S= Sedang

Disadur dari: Vogel's Textbook Of Quantitative Inorganik. (Anal, 1989)

Dalam memilih teknik/metode yang akan digunakan dalam suatu pekerjaan analisis, hendaknya diperhatikan hal-hal berikut :

Tipe analisis yang diperlukan: Perlu diketahui apakah untuk keperluan dianalisis, molekuler atau unsur. Perlu diketahui apakah untuk keperluan analisis rutin atau sewaktu-waktu.

Sifat material yang akan diselidiki, misalnya apakah termasuk zat radioaktif, korosif, dipengaruhi oleh air, dan sebagainya.

Kemungkinan adanya gangguan dari komponen lain yang terdapat bersama-sama dalam cuplikan.

Daerah konsentrasi yang diperlukan dalam penyelidikan

1. Ketepatan yang diperlukan
2. Fasilitas laboratorium
3. Ketepatan yang diperlukan

Pemilihan cara destruksi cuplikan yang tepat. Bila cuplikan tidak perlu didestruksi, teknik apa yang akan dipilih.

Jadi untuk melakukan suatu analisis kimia, banyak metode analisis yang dapat dipilih, dimana dalam memilih metode analisis perlu diperhatikan antara lain mengenai sifat keterangan yang diperlukan, ukuran cuplikan dan maksud pengambilan data.

9.4 Latihan

- a. Mengapa pada analisis kuantitatif penggunaan alat-alat volumetri yang terbuat dari gelas harus benar-benar bersih dan bebas dari lemak?
- b. Mengapa pada saat menuang air ke dalam wadah yang berisi larutan asam pekat dilarang, bahkan harus menggunakan kaca mata pelindung?

9.5 Tugas

- c. Mengapa zat pengering yang ditempatkan dalam eksikator logam adalah silika gel, tidak boleh H_2SO_4 pekat atau kalsium oksida?
- d. Bagaimana cara penanganan yang tepat bila kulit terkena zat kimia Asam Hidrogen Florida yang menyebabkan luka bakar?
- e. Carilah informasi mengenai langkah-langkah pemilihan metode analisis.

9.6 Rangkuman

Ketepatan hasil analisis kimia sangat bergantung pada ketersediaan dan mutu peralatan serta pemilihan metode yang digunakan, di samping pengertian pelaksana tentang dasar analisa yang dikerjakan serta kecermatan dan ketelitian kerjanya sendiri. Penanganan peralatan pokok yang banyak dipergunakan merupakan persyaratan penting demi keselamatan dan berhasilnya pekerjaan analisa kimia. Oleh karena itu pengetahuan tentang peralatan perhatian khusus.

Penataan alat dan bahan untuk analisis kimia sangat bergantung kepada fasilitas yang ada di laboratorium dan kepentingan pemakai laboratorium. Fasilitas yang dimaksud dalam hal ini adalah adanya ruang penyimpanan khusus (gudang), ruang persiapan, dan tempat tempat penyimpanan seperti lemari, kabinet, dan rak-rak.

Peralatan laboratorium yang selanjutnya disebut peralatan adalah mesin, perkakas, perlengkapan, dan alat-alat kerja lain yang secara khusus dipergunakan untuk pengujian, kalibrasi, dan/atau produksi dalam skala terbatas. Sedangkan bahan laboratorium yang selanjutnya disebut bahan adalah segala sesuatu yang

diolah/digunakan untuk pengujian, kalibrasi, dan/atau produksi dalam skala terbatas, yang dibagi menjadi dua kategori yaitu bahan khusus adalah bahan yang penanganannya memerlukan perlakuan dan persyaratan khusus dan bahan umum adalah bahan yang penanganannya tidak memerlukan perlakuan dan persyaratan khusus.

DAFTAR PUSTAKA

- Lukum, Astin. 2022. Buku Ajar Dasar-Dasar Kimia Analitik. Universitas Negeri Gorontalo.
- Alauhdin, M. 2020. Buku Ajar Kimia Analitik Dasar. Unnes Press.