

BELAJAR MUDAH

KIMIA ANALISIS



2019

Dr. Yusnidar Yusuf, M.Si.

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum. Wr. Wb.

Puji Syukur kehadiran Allah SWT atas limpahan rahmat-Nya kami dapat menyelesaikan modul Kimia Analisis untuk kepentingan perkuliahan Mahasiswa Universitas Muhammadiyah Prof. Dr. HAMKA. Modul ini disusun berdasarkan yang kebutuhan Mahasiswa sebagai pusat kegiatan belajar (Student Center) dalam mempelajari Kimia Analisis. Modul ini juga dilengkapi dengan latihan soal untuk menguji pemahaman Mahasiswa terkait dengan materi modul.

Kami menyadari masih banyak kekurangan dalam penyusunan modul ini. Oleh karena itu, sangat diharapkan kritik dan saran demi perbaikan dan kesempurnaan dari modul ini.

Kami ucapkan terima kasih kepada berbagai pihak yang telah membantu proses penyelesaian modul ini. Semoga modul ini dapat bermanfaat bagi kita semua, khususnya para Mahasiswa prodi dilingkungan FFS UHAMKA.

Jakarta, April 2019

Penulis

Daftar ISI

COVER	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR	i
Daftar ISI.....	ii
BAB I	1
LARUTAN BERDASARKAN TINGKAT KEJENUHAN DAN DAYA HANTAR LISTRIK	1
A. Pembahasan.....	1
1. Pengertian Larutan	1
2. Klasifikasi Larutan	1
3. Larutan Berdasarkan Daya Hantar Listrik.....	3
BAB II.....	12
KONSENTRASI DAN PERGITUNGAN	12
A. Pembahasan.....	12
1. Konsentrasi Larutan	12
BAB III.....	20
Teori Asam Basa, Buffer, Garam, dan pH	20
A. Pembahasan.....	20
1. Asam dan Basa.....	20
2. Larutan penyangga (Buffer).....	30
3. Derajat Keasaman (pH).....	33
4. Hidrolisis Garam	35
BAB IV	37
Kelarutan dan Hasil Kali Kelarutan	37
A. Pembahasan.....	37
1. Kelarutan	37
2. Kurva kelarutan	41
3. Pengaruh ion sejenis pada kelarutan	42
4. Pengaruh ion asing pada kelarutan.....	43
5. Hubungan Kelarutan Dan Hasil Kali Kelarutan.....	44

BAB V.....	49
Sifat Koligatif Larutan	49
A. Pembahasan.....	49
1. Molaritas, Molalitas dan Fraksi Mol	50
2. Sifat Koligatif Larutan Nonelektrolit	53
4. Tekanan Osmotik	60
5. Sifat Koligatif Larutan Elektrolit	63
BAB VI.....	67
Analisi Kation Golonga I, II, dan III.....	67
A. Pembahasan.....	67
1. Sistematika Pemisahan Golongan Untuk Kation	68
2. Klasifikasi Kation.....	69
BAB VII.....	83
ANALISIS ANION GOLONGAN SULFAT, KLORIDA, DAN NITRAT	83
A. Pembahasan.....	83
1. Pengertian Analisis Kualitatif Anion	83
2. Identifikasi Analisis Anion.....	85
3. Analisis Anion.....	88
4. Klasifikasi Anion.....	91
BAB VIII.....	Error! Bookmark not defined.
TITRASI PENGENDAPAN	92
A. Pembahasan	92
1. Argentometri	92
2. Teori Kelarutan.....	93
3. Jenis pelarut.....	94
4. Harga Hasil Kali Kelarutan (Ksp).....	94
5. Reaksi Pengendapan.....	97
6. Metode – metode Titrasi Dalam Analisis Argentometri (Volhard, Fayans dan Mohr) Error! Bookmark not defined.	
7. Pengaruh PH dalam Analisis Argentometri	98
8. Indikator Argentometri.....	99
9. Aplikasi Argentometri Dalam Analisis Obat dan Bahan Obat Beserta Contoh Obatnya..	99

BAB IX	101
BERAT EKIVALEN DAN LARUTAN STANDAR	101
A. Pembahasan	101
1. Berat Ekivalen	101
2. Titrasi Volumetri	101
3. Syarat-Syarat Titrasi	103
4. Jenis - jenis titrasi	103
5. Larutan Standar	104
6. Syarat-syarat larutan standar primer	104
7. Cara membuat larutan :	105
8. Prinsip Titrasi	106
9. Prinsip Titrasi Asam Basa	109
10. Harga pH titik ekivalen titrasi asam basa	109
BAB X	110
TITRASI ASAM BASA	110
1. Titrasi Dengan Ligan Polidentat	115
2. Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Kurva Titrasi	115
3. Prosedur Kerja (Anonim, 2015)	117
BAB XI	120
Titrasi Reduksi-Oksidasi	120
A. Pembahasan	120
1. Jenis-Jenis Titrasi Redoks	120
2. Indikator Redoks	120
3. Syarat Indikator redoks	121
4. Pemahaman Metode Permanganometri, Serimetri, Iodo-Iodimetri, Bromato-Bromometri, Iodatometri, Bikromatometri Dan Nitritometri	122
5. Oksidimetri	130
BAB XII	132
Titrasi Pembentukan Endapan Dengan Metode Mohr, Volhard & Fajans	132
A. Pembahasan	132
1. Teori Umum	132
2. Prosedur Kerja (Anonim : 2105)	137

BAB XIII.....	139
TITRASI KOMPLEKSOMETRI.....	139
A. Pembahasan.....	139
1. Kesetimbangan Ion Kompleks dan Larutan	142
3. Beberapa jenis senyawa Kompleks	147
4. Faktor-faktor yang akan membantu menaikkan selektivitas, yaitu :.....	148
5. Faktor-faktor yang mempengaruhi kurva titrasi.....	149
6. Metode-metode titrasi kompleksometri.....	150
7. Indikator	151
8. Macam-macam indikator logam, yaitu diantaranya	152
9. Kesalahan Titrasi Kompleksometri	152
10. Kegunaan Titrasi Kompleksometri	153
11. Kelebihan Titrasi Kompleksometri	153
DAFTAR PUSTAKA	155

BAB I

LARUTAN BERDASARKAN TINGKAT KEJENUHAN DAN DAYA HANTAR LISTRIK

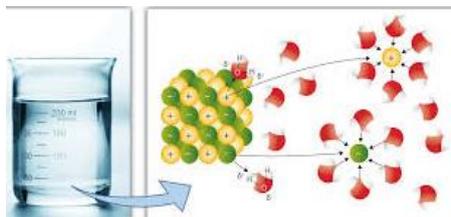
A. Pembahasan

1. Pengertian Larutan

Larutan adalah campuran homogen dua zat atau lebih yang saling melarutkan dan masing-masing zat penyusunnya tidak dapat dibedakan lagi secara fisik. Larutan merupakan campuran homogen yang terdiri dari dua zat atau lebih. Suatu larutan terdiri dari zat terlarut (*solute*) dan pelarut (*solvent*). Zat yang jumlahnya banyak biasanya disebut pelarut, sementara zat yang jumlahnya sedikit disebut zat terlarut. Tetapi ini tidak mutlak. Bisa saja dipilih zat yang lebih sedikit sebagai pelarut, tergantung pada keperluannya, tetapi di sini akan digunakan pengertian yang biasa digunakan untuk pelarut dan terlarut. Campuran yang dapat saling melarutkan satu sama lain dalam segala perbandingan dinamakan larutan „*miscible*”. Udara merupakan larutan *miscible*. Jika dua cairan yang tidak bercampur membentuk dua fasa dinamakan cairan “*immiscible*”.

- a. Zat terlarut adalah zat yang terdispersi (tersebar merata) dalam zat pelarut.
- b. Zat pelarut adalah zat yang mendispersikan komponen – komponen zat terlarut. Contoh pelarut adalah H₂O (air).

Larutan = zat terlarut + pelarut



Antara zat terlarut dan pelarut menyatu dan tidak bias dibedakan keduanya. Contoh larutan adalah larutan gula (gula adalah zat terlarut dan air sebagai pelarutnya). Zat terlarut biasanya merupakan komponen yang jumlahnya sedikit, sedangkan pelarut adalah komponen yang terdapat dalam jumlah yang banyak.

2. Klasifikasi Larutan

- a. Larutan berdasarkan tingkat kejenuhan

Kepekatan larutan secara kualitatif sering juga diungkapkan dengan istilah *jenuh*, *tak jenuh*, dan *lewat jenuh*.

1) Larutan Jenuh

Larutan yang mengandung solute (zat terlarut) kurang dari yang diperlukan untuk membuat larutan jenuh. Atau dengan kata lain, larutan yang partikel- partikelnya tidak tepat habis bereaksi dengan pereaksi (masih bisa melarutkan zat). Larutan tak jenuh terjadi apabila bila hasil kali konsentrasi ion $< K_{sp}$ berarti larutan belum jenuh (masih dapat larut). Untuk membuat larutan jenuh NaCl dalam air pada 25°C , kita harus menambahkan NaCl berlebih ke dalam air dan mengaduknya terus sampai tidak ada lagi NaCl yang melarut. Larutan jenuh NaCl pada 25°C mengandung 36,5 gram NaCl per 100 gram air. Penambahan NaCl berikutnya ke dalam larutan jenuh NaCl tidak akan mengubah konsentrasi larutan. Jika larutan berada pada keadaan di mana jumlah maksimal suatu zat terlarut yang masih dapat larut dalam suatu pelarut. Yaitu suatu larutan yang mengandung sejumlah solute yang larut dan mengadakan kesetimbangan dengan solute padatnya. Atau dengan kata lain, larutan yang partikel-partikelnya tepat habis bereaksi dengan pereaksi (zat dengan konsentrasi maksimal). Larutan jenuh terjadi apabila hasil konsentrasi ion $= K_{sp}$ berarti larutan tepat jenuh.

2) Larutan tak jenuh

Larutan tak jenuh mengandung zat terlarut dengan konsentrasi lebih kecil daripada larutan jenuh. larutan yang mengandung sejumlah solute yang larut dan mengadakan kesetimbangan dengan solute padatnya. Atau dengan kata lain, larutan yang partikel- partikelnya tepat habis bereaksi dengan pereaksi (zat dengan konsentrasi maksimal). Larutan jenuh terjadi apabila bila hasil konsentrasi ion $= K_{sp}$ berarti larutan tepat jenuh. Larutan NaCl pada 25°C yang mengandung NaCl kurang dari 36,5 gram disebut larutan tak jenuh. Dalam larutan tak jenuh belum dicapai kesetimbangan antara zat terlarut dan zat yang

tidak larutnya. Jika zat terlarut ditambahkan ke dalam larutan maka larutan mendekati jenuh.

3) Larutan lewat jenuh

Suatu larutan yang mengandung lebih banyak solute daripada yang diperlukan untuk larutan jenuh. Atau dengan kata lain, larutan yang tidak dapat lagi melarutkan zat terlarut sehingga terjadi endapan. Larutan sangat jenuh terjadi apabila bila hasil kali konsentrasi ion $> K_{sp}$ berarti larutan lewat jenuh (mengendap). Misalnya, natrium asetat, CH_3COONa dengan mudah dapat membentuk larutan lewat jenuh dalam air. Pada suhu 20°C , kelarutan natrium asetat mencapai jenuh pada 46,5 gram per 100 gram air. Pada 60°C , garam natrium asetat mencapai jenuh dalam 100 gram air sebanyak 80 gram. Apabila larutan jenuh natrium asetat pada 60°C didinginkan sampai 20°C tanpa diguncang atau diaduk maka kelebihan natrium asetat masih berada dalam larutan. Keadaan lewat jenuh ini dapat dipertahankan selama tidak ada “inti” yang dapat mengawali rekristalisasi. Jika sejumlah kecil kristal natrium asetat ditambahkan maka rekristalisasi segera berlangsung hingga dicapai keadaan jenuh. Serpihan kristal natrium asetat yang ditambahkan tadi menjadi “inti” peristiwa rekristalisasi.

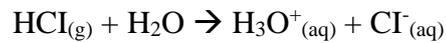
3. Larutan Berdasarkan Daya Hantar Listrik

Berdasarkan daya hantar listriknya (daya ionisasinya), larutan dibedakan dalam dua macam, yaitu larutan elektrolit dan larutan non elektrolit.

a. Larutan elektrolit

Adalah larutan yang dapat menghantarkan arus listrik. Larutan ini dapat menghantarkan listrik disebabkan karena zat elektrolit terurai menjadi ion-ion karena pengaruh arus listrik. Pada larutan elektrolit gaya tarik menarik antar molekul-molekul air dengan partikel-partikel zat cukup kuat untuk memutuskan ikatan antar partikel zat sehingga partikel-partikel zat dapat lepas sebagai ion-ion bebas. Jika suatu larutan dapat menghantarkan arus listrik, maka larutan tersebut disebut dengan larutan elektrolit. Hal ini dikarenakan, kemampuan suatu senyawa terurai menjadi ion-ion yang dapat

bergerak bebas. Contohnya adalah HCl. Bila gas HCl dilarutkan dalam air, akan terjadi reaksi sebagai berikut:



Reaksi semacam ini biasanya disebut reaksi ionisasi karena menghasilkan ion-ion yang sebelumnya tak ada. HCl dapat dipandang memberikan sebuah proton kepada H₂O untuk membentuk H₃O⁺ dan Cl⁻. Ion-ion positif dan negatif dibentuk dalam air meskipun dalam HCl murni tak satupun ada. Muatan positif H₃O⁺ dinyatakan sebagai ion hidronium atau oksonium sedangkan muatan negatif adalah ion klorida (Cl⁻).

Larutan ini dibedakan atas:

1) Elektrolit Kuat

Larutan elektrolit kuat adalah larutan yang mempunyai daya hantar listrik yang kuat, karena zat terlarutnya didalam pelarut (umumnya air), seluruhnya berubah menjadi ion-ion ($\alpha = 1$).

Yang tergolong elektrolit kuat adalah:

- a) Asam-asam kuat, seperti : HCl, HClO₃, H₂SO₄, HNO₃ dan lain-lain.
- b) Basa-basa kuat, yaitu basa-basa golongan alkali dan alkali tanah, seperti: NaOH, KOH, Ca (OH)₂, Ba (OH)₂ dan lain-lain.
- c) Garam-garam yang mudah larut, seperti: NaCl, KI, Al₂ (SO₄)₃ dan lain-lain

2) Elektrolit Lemah

Larutan elektrolit lemah adalah zat elektrolit yang hanya terurai sebagian membentuk ion-ionnya di dalam air, larutan yang daya hantar listriknya lemah dengan harga derajat ionisasi sebesar: $0 < \alpha < 1$.

Yang tergolong elektrolit lemah:

- a) Asam-asam lemah, seperti : CH₃COOH, HCN, H₂CO₃, H₂S dan lain-lain
- b) Basa-basa lemah seperti : NH₄OH, Ni (OH)₂ dan lain-lain

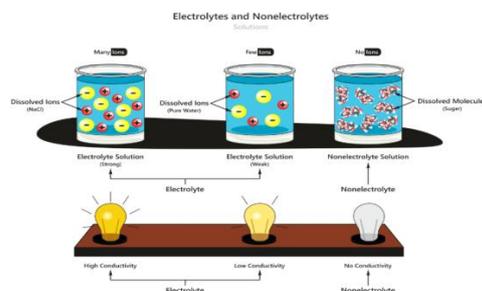
- c) Garam-garam yang sukar larut, seperti : AgCl , CaCrO_4 , PbI_2 dan lain-lain.

Larutan non elektrolit adalah larutan yang tidak dapat menghantarkan arus listrik, karena zat terlarutnya di dalam pelarut tidak dapat menghasilkan ion-ion (tidak mengion).

Tergolong ke dalam jenis ini misalnya:

- a) Larutan urea
 - b) Larutan sukrosa
 - c) Larutan glukosa
 - d) Larutan alkohol dan lain-lain
- b. Larutan Non-Elektrolit

Larutan yang tidak dapat menghantarkan arus listrik. Larutan non elektrolit tidak dapat menghantarkan arus listrik disebabkan karena larutan tersebut tidak dapat membentuk ion-ion dalam pelarutnya. Pada larutan non elektrolit, molekul-molekulnya tidak terionisasi dalam larutan, sehingga tidak ada ion yang bermuatan yang dapat menghantarkan arus listrik. Pada non elektrolit gaya tarik menarik antar molekul - molekul air dengan partikel-partikel zat tidak cukup kuat untuk memutuskan ikatan antar partikel zat sehingga partikel-partikel zat tidak dapat lepas sebagai ion-ion bebas. Jika suatu larutan tidak dapat menghantarkan arus listrik, maka larutan tersebut disebut dengan larutan nonelektrolit. Zat-zat seperti etanol dan glukosa yang di dalam pelarut air membentuk molekuler dinamakan zat non-elektrolit, dan larutan yang dibentuknya dinamakan larutan non-elektrolit.



Larutan	Sifat Dan Pengamatan	Contoh Senyawa	Reaksi Ionisasi
Elektrolit kuat	<ul style="list-style-type: none"> - terionisasi sempurna - menghantarkan arus listrik - lampu menyala terang - terdapat gelembung gas 	NaCl, HCl, NaOH, H ₂ SO ₄ , KCl.	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
Elektrolit lemah	<ul style="list-style-type: none"> - terionisasi sebagian - menghantarkan arus listrik - lampu menyala redup - terdapat gelembung gas 	CH ₃ COOH, NH ₄ OH, HCN, dan Al(OH) ₃ .	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$
Non-elektrolit	<ul style="list-style-type: none"> - tidak terionisasi - tidak menghantarkan arus listrik - lampu tidak menyala - tidak terdapat gelembung gas 	C ₆ H ₁₂ O ₆ , C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ , CO(NH ₂) ₂ , dan C ₂ H ₅ OH.	C ₆ H ₁₂ O ₆ , C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ , CO(NH ₂) ₂ , C ₂ H ₅ OH.

c. Larutan Elektrolit Dan Ikatan Kimia

1) Reaksi Ionisasi Elektrolit Kuat Dan Lemah Umumnya air adalah pelarut (solven) yang baik untuk senyawa ion. Larutan air yang mengandung suatu zat tertentu akan mengandung sifat-sifat yang khas, salah satunya adalah menghantarkan arus listrik. Sebagai contoh apabila suatu elektroda dicelupkan kedalam air murni, bola lampu tidak akan menyala karena air adalah konduktor listrik yang tidak cukup baik. Tetapi bila suatu senyawa ion yang kuat seperti NaCl dilarutkan pada air, setelah solutnya larut, bola lampu mulai menyala dengan terang.¹⁷ Karena ion klorida adalah negatif, maka ujung-ujung positif dari air akan mengelilingi sekitar ion klorida. Sekarang ion-ion klorida dikelilingi oleh sekelompok molekul air, atau dikatakan ion klorida terhidrat. Pada saat yang sama, ion natrium mengalami hidrasi yang semacam, dengan muatan negatif atau ujung oksigen dari molekul air

menghadap pada ion positif natrium. Karena larutan keseluruhan harus netral, maka jumlah ion natrium terhidrat yang dibentuk harus sama dengan jumlah ion klorida yang terhidrat. Bila elektroda elektroda positif dan negatif dimasukkan ke dalam larutan ini, maka ion-ion natrium bermuatan positif yang terhidrat ditarik ke elektroda negatif dan muatan negatif dari ion klorida terhidrat ditarik ke elektroda positif.¹⁸ Zat-zat seperti NaCl yang dalam larutan akan terdisosiasi sempurna disebut elektrolit kuat. Diantara elektrolit kuat dan nonelektrolit ada sejumlah senyawa yang disebut elektrolit lemah. Senyawa-senyawa ini menghasilkan larutan yang menghasilkan listrik, tetapi lemah sekali. Contohnya asam asetat HC₂H₃O₂. Bila elektrode dari alat konduktor dicelupkan kedalam larutan asam ini, nyala dari bola lampu hanya redup saja. Dalam larutan asam asetat, hanya sebagian kecil dari molekul asam asetat yang dihasilkan reaksi berikut ini berbentuk ion. HC₂H₃O₂(aq) + H₂O ⇌ H₃O⁺ + C₂H₃O₂⁻ (aq) Pada larutan asam asetat, molekul-molekul secara tetap HC₂H₃O₂ akan bertumbukan dengan molekul air dan setiap tumbukan ada kemungkinan sebuah proton dari molekul HC₂H₃O₂ akan berpindah ke molekul air dan menghasilkan H₃O⁺ serta C₂H₃O₂⁻ ion. Tetapi dalam larutan ini ada pertemuan antara ion asetat dan ion hidronium. Bila kedua ion ini bertemu, kemungkinan besar dari ion H₃O⁺ akan melepaskan protonnya ke ion C₂H₃O₂⁻ untuk membentuk kembali molekul-molekul HC₂H₃O₂ dan H₂O.

- 2) Daya Hantar Listrik Senyawa Ionik Yang dimaksud dengan ikatan ionik adalah ikatan antara ion positif dengan ion negatif dalam pembentukan suatu persenyawaannya. Gaya tarik menarik ion positif dan ion negatif itu disebabkan oleh adanya gaya elektrostatik. Terbentuknya atom menjadi ion positif dan ion negatif tergantung dari keelektronegatifannya. Sedang besarnya muatan listrik, yang disebut juga sebagai bilangan oksidasi atau valensi, tergantung jumlah elektron yang dilepas atau ditarik dengan kaidah oktet, untuk membentuk konfigurasi gas mulia. Contohnya atom Kalium (no. atom 19) dapat

bereaksi dengan atom Oksigen (no. atom 8) membentuk senyawa kalium oksidasi.

- 3) Daya Hantar Listrik Senyawa Kovalen Di dalam struktur Lewis untuk HCl, atom Cl memperoleh konfigurasi elektron atom gas mulia. Kecenderungan atom Cl untuk menerima sebuah elektron dalam keadaan apapun selalu sama. Pembentukan ikatan antara sebuah atom H dan sebuah atom Cl pada senyawa HCl melibatkan pemakaian bersama elektron yang menghasilkan ikatan kovalen²¹ Senyawa kovalen terbagi menjadi senyawa kovalen non polar misalnya : F₂, Cl₂, Br₂, I₂, CH₄ dan kovalen polar misalnya : HCl, HBr, HI, NH₃. Dari hasil percobaan, hanya senyawa yang berikatan kovalen polar yang dapat menghantarkan arus listrik. HCl merupakan senyawa kovalen diatom bersifat polar, dimana pasangan elektron ikatan tertarik ke atom Cl yang lebih elektronegatif dibanding dengan atom H. Sehingga pada HCl, atom H lebih positif dan atom Cl lebih negatif. Maka pada molekul HCl terjadi kerapatan elektron ke pihak Cl. Dengan kata lain kerapatan pada pihak Cl besar membentuk momen dipol negatif, sedangkan dipihak H terjadi kelangkaan elektron, sehingga membentuk momen dipol positif. Kerapatan elektron pada HCl.

- 4) Daya Hantar Listrik

Daya hantar listrik atau konduktansi adalah kemampuan suatu media untuk membawa arus listrik. Arus listrik dapat melewati konduktor logam, seperti kawat besi atau tembaga, dalam bentuk aliran elektron. Sedangkan dalam media larutan elektrolit, arus listrik tidak bisa merambat secara langsung tetapi melalui media ion.

Daya hantar listrik dapat diuji melalui alat penguji elektrolit, menggunakan 2 batang elektrode dari baterai dan baterai sebagai sumber listrik. Perbedaan daya hantar listrik ditandai dengan nyala lampu. Larutan elektrolit kuat menyebabkan lampu menyala dan terbentuk banyak gelembung udara. Larutan elektrolit lemah menyebabkan lampu menyala dari redup hingga tidak menyala. Jika

lampu tidak menyala, hantaran listrik pada larutan elektrolit lemah dapat diamati dengan pembentukan gelembung di salah satu atau kedua elektrode.

Arrhenius menemukan bahwa zat elektrolit dalam air akan terurai menjadi partikel-partikel berupa atom atau gugus atom yang bermuatan listrik. Karena secara total larutan tidak bermuatan, maka jumlah muatan positif dalam larutan harus sama dengan muatan negatif. Atom atau gugus atom yang bermuatan listrik itu dinamai ion. Ion yang bermuatan positif disebut kation, sedangkan ion yang bermuatan negatif disebut anion. Pembuktian sifat larutan elektrolit yang dapat menghantarkan listrik ini dapat diperlihatkan melalui eksperimen.

Jenis larutan	Jenis zat terlarut	Tes nyala lampu	Tes elektrode
Elektrolit kuat	Senyawa ion (lelehan dan larutan) dan senyawa kovalen polar (larutan) yang terionisasi sempurna ($\alpha = 1$)	Terang	Terbentuk banyak gelembung gas
Elektrolit lemah	Senyawa kovalen polar yang terionisasi sebagian ($0 < \alpha < 1$)	Redup	Terbentuk sedikit gelembung gas
Non-elektrolit	Senyawa kovalen polar yang tidak	Tidak menyala	Tidak terbentuk gelembung gas

	terionisasi (α = 0)		
--	--------------------------------	--	--

Berdasarkan daya hantar listriknya, larutan elektrolit dibagi menjadi dua sebagai berikut :

1) Larutan elektrolit kuat Larutan elektrolit kuat

Larutan elektrolit yang mempunyai daya hantar listrik besar, sehingga pada uji elektrolit menyebabkan lampu menyala terang dan banyak gelembung disekitar elektroda. Larutan elektrolit kuat dapat terurai sempurna atau hampir sempurna menjadi ion-ion dalam pelarutnya dan umumnya menghasilkan larutan dengan daya hantar listrik yang baik. Contoh larutan elektrolit kuat adalah larutan asam kuat (HCl(Asam klorida), HBr(Asam bromida), H₂SO₄(Asam sulfat), HNO₃(Asam nitrat)), basa kuat (LiOH(Litium hidroksida), NaOH(Natrium hidroksida), KOH(Kalium hidroksida)), garamgaram (NaCl(Natrium klorida), KCl(Kalium klorida)).

2) Larutan elektrolit lemah Larutan elektrolit lemah yaitu larutan elektrolit dengan daya hantar listrik lemah atau kecil. Larutan elektrolit lemah hanya terurai sebagian kecil menjadi ion-ion dalam pelarutnya dan menghasilkan larutan dengan daya hantar listrik yang buruk, sehingga pada uji elektrolit menyebabkan nyala lampu redup atau hanya timbul gelembung gas saja. Hal ini disebabkan tidak semua zat terurai menjadi ion-ion (ionisasi tidak sempurna) sehingga dalam larutan hanya ada sedikit ion-ion yang dapat menghantarkan arus listrik.²⁶ Contoh senyawa yang termasuk elektrolit lemah: CH₃COOH(Asam asetat), NH₄OH(Amonium hidroksida), NH₃(Amonia), HCN(Asam sianida).

3) Senyawa Pembentuk Larutan Elektrolit

Senyawa yang dalam larutannya dapat menghantarkan arus listrik berupa senyawa ion dan senyawa kovalen polar, karena senyawa-senyawa tersebut dapat terionisasi saat dilarutkan dalam air.

a) Senyawa Ion Senyawa ion tersusun dari ion-ion yang bentuknya padat dan kering, penyusun senyawa ion dalam pelarutnya akan

bergerak bebas sehingga larutan ion dapat menghantarkan arus listrik. Senyawa ion dalam bentuk kristal, ion-ion tidak dapat bergerak bebas sehingga tidak dapat menghantarkan arus listrik. Tetapi bila padatan senyawa ion dilarutkan atau dilelehkan maka senyawa ion tersebut dapat menghantar listrik.

- b) Senyawa Kovalen Polar Senyawa kovalen polar apabila dilarutkan dalam air, maka akan terurai menjadi ion-ion karena mengalami ionisasi, sehingga larutannya dapat menghantarkan listrik. Hal ini terjadi karena antar molekul polar tersebut terdapat suatu gaya tarik menarik yang dapat memutuskan ikatan-ikatan tertentu dalam molekul tersebut.²⁷ Padatan dan lelehan senyawa kovalen polar tidak dapat menghantarkan listrik karena senyawa tersebut terdiri atas molekul-molekul yang bersifat netral. Contohnya adalah HCl (Asam klorida), NH₃(Amonia), H₂SO₄(Asam asetat).

BAB II

KONSENTRASI DAN PERHITUNGAN

A. Pembahasan

1. Konsentrasi Larutan

Dalam kehidupan sehari-hari, istilah larutan sudah sering didengar. Larutan didefinisikan sebagai campuran homogen yaitu campuran yang memiliki komposisi serba sama di seluruh bagian volumenya. Suatu larutan terdiri dari satu atau beberapa macam zat terlarut dan satu pelarut. Secara umum zat terlarut merupakan komponen yang jumlahnya sedikit sedangkan pelarut adalah komponen yang terdapat dalam jumlah banyak. Larutan yang mengandung dua komponen yaitu zat terlarut dan pelarut disebut sebagai larutan biner.

Kemampuan pelarut melarutkan zat terlarut pada suatu suhu mempunyai batas tertentu. Larutan dengan jumlah maksimum zat terlarut pada temperatur tertentu disebut sebagai larutan jenuh. Sebelum mencapai titik jenuh, larutan disebut larutan tidak jenuh. Namun kadang-kadang dijumpai suatu keadaan dengan zat terlarut dalam larutan lebih banyak daripada yang seharusnya dapat larut dalam pelarut tersebut pada suhu tertentu, larutan yang mempunyai kondisi seperti ini dikatakan sebagai larutan lewat jenuh.

Kelarutan didefinisikan sebagai banyaknya zat terlarut yang dapat menghasilkan larutan jenuh dalam jumlah tertentu pelarut pada temperatur konstan. Kelarutan suatu zat bergantung pada sifat zat itu, molekul pelarut, temperatur dan tekanan.

Konsentrasi larutan merupakan parameter yang menyatakan komposisi atau perbandingan kuantitatif antara zat terlarut dengan pelarut. Ada beberapa cara untuk menyatakan secara kuantitatif komposisi suatu larutan, antara lain:

- a. Persen
- b. Part per million (ppm) atau bagian per juta (bpj)
- c. Molaritas
- d. Molalitas
- e. Normalitas
- f. Fraksi mol.

a. Persen konsentrasi

Suatu konsentrasi larutan dapat dinyatakan sebagai persentase zat terlarut dalam larutan. Ada beberapa cara untuk menyatakan konsentrasi larutan dalam persen, yaitu :

1) **Persentase massa**, menyatakan jumlah massa (gram) zat terlarut dalam

$$\text{larutan. \% massa} = \frac{\text{massa zat A}}{\text{Massa zat (pelarut+terlarut)}} \times 100\%$$

2) **Persentase volume** menyatakan jumlah volume (liter) zat terlarut dalam

$$\text{larutan. \% massa} = \frac{\text{volume zat A}}{\text{Volume zat (pelarut+terlarut)}} \times 100\%$$

b. Molaritas

Molaritas didefinisikan sebagai jumlah mol zat terlarut dalam setiap liter larutan. Dalam bentuk persamaan dirumuskan sebagai berikut.

$$M = \frac{\text{mol zat terlarut}}{\text{liter larutan}} = \frac{n}{V}$$

Rumus molaritas juga dapat dinyatakan dalam bentuk lain, yaitu :

$$M = n \times \frac{1000}{V} \text{ atau } M = \frac{m}{M_r} \times \frac{1000}{V}$$

Keterangan :

M = Molaritas (mol/l)

n = Mol

V = Volume larutan (L)

m = Massa

Mr = Massa molekul relatif (g/mol)

c. Molalitas

Suatu besaran yang menyatakan banyaknya mol zat terlarut dalam 1000 gram (1kg) pelarut. Satuan molalitas adalah molal, yang dirumuskan oleh persamaan berikut :

$$m = \frac{g}{M_r} \times \frac{1000}{P}$$

Keterangan :

m = Molalitas (mol/kg)

Mr = Massa molar zat terlarut

g = Massa zat terlarut (g)

P = Massa zat pelarut (g)

d. Ppm/Bpj (Part Per Million/Bagian Persejuta)

Untuk larutan yang sangat sangat encer untuk menyatakan konsentrasi digunakan satuan parts per million atau bagian perjuta (ppm), dan parts per billion atau bagian per miliar (ppb).

$$\text{bpj} = \frac{\text{massa komponen}}{\text{total massa larutan}} \times 1.000.000$$

Larutan dengan konsentrasi 1 bpj artinya mengandung 1 gram zat terlarut didalam tiap 1 juta gram larutan atau 1 mg zat terlarut dalam tiap 1 kg larutan.

$$1 \text{ bpj} = \frac{1 \text{ gram zat terlarut}}{10^6 \text{ gram larutan}} = \frac{1 \text{ miligram zat terlarut}}{1 \text{ kg larutan}}$$

Karena larutan yang sangat encer memiliki massa jenis = 1 g/mL, maka 1 bpj diartikan sebagai 1 miligram zat terlarut dalam 1 liter larutan.

$$1 \text{ bpj} = \frac{1 \text{ miligram zat terlarut}}{1 \text{ liter larutan}}$$

e. Normalitas

Normalitas menyatakan jumlah ekuivalen zat terlarut dalam 1 liter larutan. Dalam bentuk persamaan dirumuskan sebagai berikut:

$$N = \frac{ek}{V}$$

$$N = M \times a$$

$$N = \frac{m}{M_r} \times \frac{1000}{V} \times a$$

Keterangan :

N = Normalitas

Ek = ekuivalen zat terlarut

- V = volume larutan
- M = molaritas
- a = valensi (banyaknya ion)
- m = massa zat terlarut

f. Fraksi mol

Fraksi mol merupakan perbandingan antara jumlah mol suatu komponen dengan jumlah mol seluruh komponen yang terdapat dalam larutan. Dalam bentuk persamaan dirumuskan sebagai berikut:

$$\text{Fraksi mol A } (X_A) = \frac{\text{mol A}}{\text{jumlah mol semua komponen}}$$

$$\text{Fraksi mol zat terlarut} = \frac{\text{jumlah mol zat terlarut}}{\text{jumlah mol (zat terlarut+mol pelarut)}}$$

$$\text{Fraksi mol zat pelarut} = \frac{\text{jumlah mol zat terlarut}}{\text{jumlah mol (zat terlarut+mol pelarut)}}$$

$$\text{Fraksi mol zat terlarut} + \text{fraksi mol zat pelarut} = 1$$

2. Konsentrasi Pereaksi

Reaksi kimia adalah proses berubahnya pereaksi menjadi hasil reaksi. Reaksi kimia ada yang berlangsung lambat dan ada yang cepat. Pada umumnya, reaksi-reaksi yang terjadi pada senyawa anorganik biasanya berlangsung secara cepat sehingga sulit dipelajari mekanisme reaksi yang terjadi. Sedangkan reaksi-reaksi pada senyawa organik berlangsung lambat. Pembahasan tentang kecepatan (laju) reaksi disebut kinetika kimia (Sukardjo, 1997).

Kinetika kimia membahas tentang laju reaksi dan mekanisme reaksi. Laju reaksi dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi pereaksi atau hasil reaksi persatuan waktu. Sementara itu, mekanisme adalah serangkaian reaksi sederhana yang menerangkan reaksi keseluruhan. Laju reaksi dan mekanisme reaksi memiliki hubungan, di mana untuk mengetahui mekanisme reaksi, dipelajari perubahan laju reaksi yang disebabkan oleh perbedaan konsentrasi pereaksi, hasil reaksi, katalis, suhu, dan tekanan (Suardana, dkk, 2002). Misalkan untuk reaksi,



laju reaksi, r , dalam bentuk diferensial dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} \text{ atau } r = [A]^m [B]^n$$

Dimana m adalah tingkat (orde) reaksi terhadap A dan n adalah orde reaksi terhadap B. $m + n$ adalah orde reaksi total. Orde reaksi tidak selalu sama dengan koefisien reaksi, tetapi dapat berupa bilangan bulat maupun pecahan. Hal ini terjadi karena orde reaksi diturunkan dari percobaan, bukan dari persamaan stoikiometri reaksi. Dengan demikian orde reaksi dapat didefinisikan sebagai jumlah pangkat faktor konsentrasi pada persamaan laju reaksi bentuk diferensial.

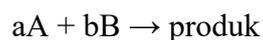
Pada umumnya laju reaksi akan meningkat jika konsentrasi (molaritas) pereaksi ditingkatkan. Molaritas adalah banyaknya mol zat terlarut tiap satuan volum zat pelarut. Hubungannya dengan laju reaksi adalah bahwa semakin besar molaritas suatu zat, maka semakin cepat suatu reaksi berlangsung. Dengan demikian pada molaritas yang rendah suatu reaksi akan berjalan lebih lambat daripada molaritas yang tinggi. Hubungan antara laju reaksi dengan molaritas adalah:

$$v = k [A]^m [B]^n$$

dengan:

- v = Laju reaksi
- k = Konstanta kecepatan reaksi
- m = Orde reaksi zat A
- n = Orde reaksi zat B

Hubungan antara laju reaksi dari konsentrasi dapat diperoleh melalui data eksperimen (Basuki, 2009). Untuk reaksi:



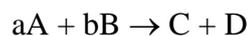
Dapat diperoleh bahwa laju reaksi berbanding lurus dengan $[A]^m$ dan $[B]^n$. Ungkapan laju reaksi, r , dapat dinyatakan: $r = k [A]^m [B]^n$ disebut hukum laju atau persamaan laju dengan k adalah tetapan laju, m dan n masing-masing adalah

orde reaksi terhadap A dan B yang dapat berupa bilangan bulat atau pecahan. Orde reaksi diperoleh secara eksperimen, tidak dapat persamaan stoikiometrinya.

Larutan dengan konsentrasi yang besar (pekat) mengandung partikel yang lebih rapat, jika dibandingkan dengan larutan encer. Semakin tinggi konsentrasi berarti semakin banyak molekul-molekul dalam setiap satuan luas ruangan, akibatnya tumbukan antar molekul makin sering terjadi dan reaksi berlangsung semakin cepat.

Dari berbagai percobaan menunjukkan bahwa makin besar konsentrasi zat-zat yang bereaksi makin cepat reaksinya berlangsung. Makin besar konsentrasi makin banyak zat-zat yang bereaksi sehingga makin besar kemungkinan terjadinya tumbukan. Hal ini mengakibatkan makin besar pula kemungkinan terjadinya reaksi.

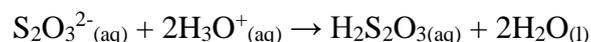
Hubungan antara konsentrasi zat dengan laju reaksi dapat bermacam-macam. Ada reaksi yang berlangsung dua kali lebih cepat bila konsentrasi pereaksi dinaikkan dua kali dari konsentrasi sebelumnya. Ada juga reaksi berlangsung empat kali lebih cepat jika konsentrasi pereaksi dinaikkan dua kali. Untuk laju reaksi yang mengikuti persamaan:



secara matematik laju reaksinya dapat dinyatakan dengan:

$$V = k[A]^m[B]^n.$$

Pangkat-pangkat pada faktor konsentrasi dalam persamaan laju reaksi disebut dengan orde reaksi. Jadi, m adalah orde terhadap zat A dan n adalah orde terhadap zat B. Disini, tidak ada hubungan antara orde reaksi dengan koefisien reaksi (a dan b) karena orde reaksi diperoleh dari eksperimen. Dalam percobaan ini akan dipelajari penentuan laju reaksi dan tetapan laju dari reaksi antara $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dengan HCl. Tiosulfat bereaksi dengan asam membentuk endapan kuning belerang dan gas belerang dioksida. Adapun reaksi yang terjadi antara natrium tiosulfat dengan asam adalah sebagai berikut.



B. contoh soal

1. Terdapat 20 ml larutan HCL pekat dengan massa jenis 1.2 g/ml. Jika kadar HCL dalam larutan tersebut sebesar 40% tentukan massa HCL?

Pembahasan :

Sebelum menentukan massa HCL Ouipperian harus mencari masa larutan HCL dengan persamaa berikut:

$$\text{Massa larutan} = \text{volume larutan} \times \text{massa jenis larutan}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa larutan HCl} &= \text{volume larutan HCl} \times \text{massa jenis larutan HCl} \\ &= 20 \times 1,2 \\ &= 24 \text{ gr}\end{aligned}$$

Kemudian, tentukan massa HCL dengan cara berikut.

$$\begin{aligned}\text{Massa HCl} &= 40\% \times 24 \\ &= 9,6 \text{ gram}\end{aligned}$$

Jadi, massa HCL tersebut adalah 9,6 gram

2. Fraksi mol urea yang bermassa jenis 1,2 g/mL dalam suatu larutan adalah $\frac{1}{6}$. Jika Mr urea = 60 dan Mr air = 18, tentukan molalitas larutan tersebut! Untuk menentukan molalitas larutan, Quipperian harus mencari mol urea dan mol air. oleh karena fraksi mol urea dalam larutan tersebut $\frac{1}{6}$ maka:

$$X_{\text{urea}} = \frac{\text{mol urea}}{\text{mol (urea+air)}} = \frac{1}{6} = \frac{1}{1+5}$$

Berdasarkan persamaan tersebut, diperoleh:

$$\text{Mol urea} = 1 \text{ mol}$$

$$\text{Mol air} = 5 \text{ mol}$$

Kemudian, tentukan massa urea dan massa air

$$\text{Massa urea} = \text{mol} \times \text{Mr}$$

$$= 1 \times 60$$

$$= 60 \text{ g}$$

$$\text{Massa air} = \text{mol} \times \text{Mr}$$

$$= 5 \times 18$$

$$= 90 \text{ g}$$

Dengan demikian molalitas larutan tersebut, dirumuskan sebagai berikut.

$$\begin{aligned}m_{\text{urea}} &= \frac{\text{massa urea}}{M_r \text{ urea}} \times \frac{1.000}{\text{massa air}} \\&= \text{mol urea} \times \frac{1.000}{\text{massa air}} \\&= 1 \times \frac{1.000}{90} \\&= 11,11 \text{ molal}\end{aligned}$$

Jadi, molalitas larutan urea tersebut adalah 11,11 molal.

3. Sebanyak 100 ml larutan gula 2 M akan dibuat larutan gula 0,25 M. Tentukan volume larutan setelah diencerkan dan volume air yang harus ditambahkan?

Pembahasan:

Di soal tertulis bahwa larutan gula 2M akan dijadikan 0,25 M. Artinya, ada penambahan air ke dalam larutan tersebut. Dengan rumus pengenceran volume larutan setelah diencerkan di rumuskan sebagai berikut.

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$\leftrightarrow 2 \times 100 = 0,25 \times V_2$$

$$\leftrightarrow V_2 = 800 \text{ mL}$$

Dengan demikian volume air yang harus ditambahkan adalah sebagai berikut.

$$V_{\text{air}} = 800 - 100$$

$$= 700 \text{ mL}$$

BAB III

Teori Asam Basa, Larutan Penyangga (Buffer), Garam, dan Nilai pH

A. Pembahasan

1. Asam dan Basa

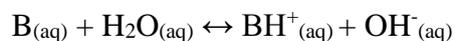
Asam adalah suatu zat yang larutannya memiliki rasa masam. Asam jika diuji oleh kertas lakmus, maka kertas lakmus akan berubah warna menjadi merah. Sedangkan basa adalah zat yang larutannya memiliki rasa pahit dan biasanya terasa licin. Basa jika diuji oleh kertas lakmus, maka kertas lakmus akan berubah warna menjadi biru. Ada beberapa tokoh yang menyatakan pengertian asam dan basa, diantaranya adalah sebagai berikut:

a. Teori Asam Basa Arrhenius

Svante August Arrhenius adalah seorang ahli kimia asal Swedia yang pertama kali mengemukakan teori tentang asam dan basa pada tahun 1884. Menurut Arrhenius, di dalam air asam dan basa akan terurai menjadi ion-ion penyusunnya. Asam menurutnya adalah zat yang jika dilarutkan dalam air akan menghasilkan atau melepaskan ion H^+ . Asam dalam air dapat melepaskan ion hidrogen (H^+). Contoh asam adalah asam lambung (HCl).

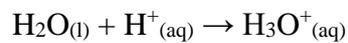


Asam yang dalam larutan banyak menghasilkan ion H^+ disebut asam kuat, sedangkan asam yang sedikit menghasilkan ion H^+ disebut asam lemah. Sifat kuat atau lemah asam dapat diselidiki dengan alat uji elektrolit. Jumlah ion H^+ yang dilepaskan oleh satu molekul asam disebut valensi asam. Asam yang dalam pelarut air melepaskan satu ion H^+ dinamakan asam monoprotik, yang melepaskan 2 ion H^+ dinamakan asam diprotik, dan yang melepaskan 3 ion H^+ dinamakan asam triprotik. Basa menurut Arrhenius adalah zat yang jika dilarutkan dalam air akan menghasilkan atau melepaskan ion OH^- . Jumlah ion OH^- yang dilepaskan oleh satu molekul basa disebut valensi basa.



b. Teori Asam Basa Bronsted-Lowry

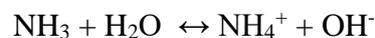
Bronsted-Lowry diambil dari dua ilmuwan yaitu Johannes Nicolaus Bronsted dan Thomas Martin Lowry. Menurut Bronsted-Lowry, asam adalah spesimen yang bertindak sebagai donor (pemberi) proton, sedangkan basa adalah spesimen yang bertindak sebagai akseptor (penerima) proton. Proton (ion H^+) dalam air tidak berdiri sendiri melainkan terikat pada molekul air karena atom O pada molekul H_2O memiliki pasangan elektron bebas yang dapat digunakan untuk berikatan kovalen koordinasi dengan proton membentuk ion hydronium (H_3O^+). Persamaan reaksinya adalah sebagai berikut:



Teori asam-basa Bronsted-Lowry dapat diterapkan pada reaksi HCl dan NH_3 . Dalam fase gas, HCl dan NH_3 tidak terionisasi karena keduanya molekul kovalen yang tergolong reaksi asam-basa.

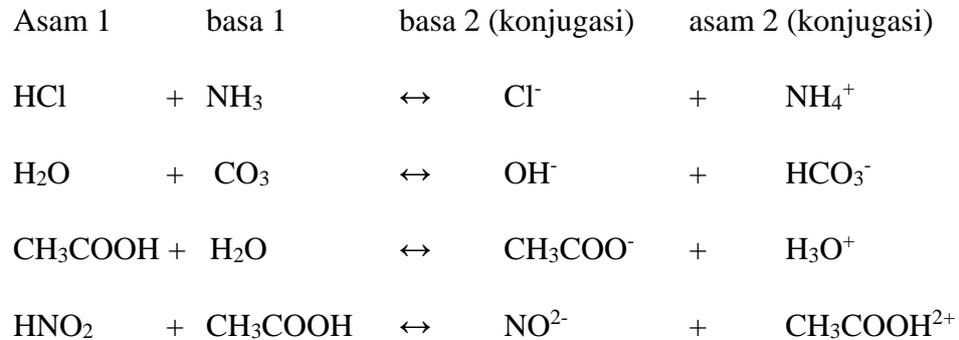


Pada reaksi tersebut, molekul HCl bertindak sebagai donor proton (asam) dan molekul NH_3 bertindak sebagai akseptor proton (basa). Menurut Bronsted-Lowry, reaksi asam-basa yang melibatkan transfer proton membentuk keadaan kesetimbangan. Contohnya pada reaksi antara NH_3 dan H_2O , arah panah menunjukkan bahwa proton menerima pasangan elektron bebas dari NH_3 sehingga ikatan N-H terbentuk. Persamaan reaksinya:



Setelah melepas satu proton, suatu asam akan membentuk spesimen yang disebut basa konjugasi dari asam tersebut, sedangkan basa yang telah menerima proton disebut asam konjugasi. Ini berarti, pada reaksi asam-basa Bronsted-Lowry akan terdapat dua pasangan asam dan basa. Pasangan pertama merupakan pasangan antara asam dengan basa konjugasinya (yang menyerap proton), dalam hal ini ditandai dengan asam 1 dan basa 2. Pasangan kedua adalah pasangan antara basa dengan asam konjugasinya

(yang memberi proton), dalam hal ini ditandai dengan basa 1 dan asam 2. Rumus kimia dari pasangan asam-basa konjugasi hanya berbeda satu proton (H^+). Beberapa contoh reaksi asam-basa adalah sebagai berikut.

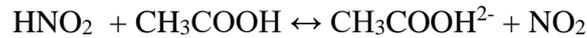


Menurut Bronsted-Lowry, kekuatan asam-basa konjugasi adalah kebalikan dari senyawa asalnya. Jika suatu senyawa merupakan asamkuat, maka basa konjugasinya adalah basa lemah. Kekuatan asam-basa konjugasi dapat digunakan untuk meramalkan arah reaksi asam-basa. Suatu reaksi asam-basa akan terjadi jika hasil reaksinya merupakan asam yang lebih lemah atau basa yang lebih lemah. Dengan kata lain, reaksi akan terjadi ke arah pembentukan spesimen yang lebih lemah.

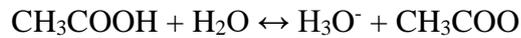
Teori asam-basa menurut Bronsted-Lowry memiliki cakupan yang lebih luas dibandingkan teori Arrhenius. Menurut model Bronsted-Lowry:

- 1) Basa adalah spesimen akseptor proton, misalnya ion OH⁻.
- 2) Asam dan basa dapat berupa ion atau molekul.
- 3) Reaksi asam-basa tidak terbatas pada larutan air; dan.
- 4) Beberapa spesimen dapat bereaksi sebagai asam atau basa tergantung pada pereaksinya.

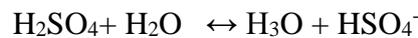
Model Bronsted-Lowry mendefinisikan suatu spesimen sebagai asam atau basa menurut fungsinya di dalam reaksi asam-basa (reaksi transfer proton). Oleh sebab itu, beberapa spesimen dalam reaksi asam-basa dapat berperan sebagai asam atau basa. Suatu spesimen yang dapat bereaksi sebagai asam atau basa tergantung pada jenis pereaksinya dinamakan amfiprotik atau amfoter. Melalui teori ini, kita dapat memahami sifat amfoter dari beberapa asam. Contohnya asam asetat (CH₃COOH).



Reaksi di atas menunjukkan asam asetat sebagai basa. Saat bereaksi dengan air, asam asetat akan berperan sebagai asam. Reaksinya adalah :



Selain asam asetat, masih ada senyawa lain yang bersifat amfoter misalnya air (H_2O).



Teori asam-basa Bronsted-Lowry masih dianggap memiliki kekurangan karena belum dapat menjelaskan reaksi asam-basa yang tidak melibatkan proton. Namun, teori ini dianggap sebagai teori yang paling mudah digunakan.

c. Teori Asam Basa Lewis

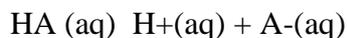
Pada tahun 1923, G.N. Lewis seorang ahli kimia dari Amerika Serikat, memperkenalkan teori asam dan basa yang tidak melibatkan transfer proton, tetapi melibatkan penyerahan dan penerimaan pasangan elektron bebas. Teori ini menyempurnakan teori asam-basa menurut Bronsted-Lowry. Menurut pendahulunya, Arrhenius, asam merupakan zat yang jika dilarutkan dalam air akan melepaskan ion H^+ , sedangkan basa adalah zat yang jika dilarutkan dalam air akan melepaskan ion OH^- . Teori Bronsted-Lowry menyatakan bahwa, asam merupakan spesimen donor (pemberi) proton dan basa merupakan spesimen akseptor (penerima) proton. Menurut G.N. Lewis, basa merupakan spesimen yang dapat memberikan pasangan elektron kepada spesimen lain (donor pasangan elektron), sedangkan asam merupakan spesimen yang dapat menerima pasangan elektron (akseptor pasangan elektron).

1) Sifat Asam dan Basa

Sifat Asam

- a) Rasanya masam/asam
- b) Bersifat korosif atau merusak

- c) Bila dilarutkan dalam air dapat menghasilkan ion H^+ atau ion ion hidrogen dan ion sisa asam yang bermuatan negatif. Peristiwa terurainya asam menjadi ion-ion dapat di tuliskan sebagai berikut:



- d) Bila diuji dengan indikator kertas lakmus biru dapat mengubah lakmus tersebut menjadi merah. Sedangkan jika diuji dengan indikator kertas lakmus yang berwarna merah, kertas lakmus tersebut tidak akan berubah warna. Indikator adalah suatu alat untuk menunjukkan suatu zat apakah bersifat asam maupun basa.

Sifat Basa

- a) Rasanya pahit
b) Bersifat kaustik atau dapat merusak kulit
c) Bila dilarutkan dalam air dapat menghasilkan ion OH^- atau ion hidroksil dan ion logam atau gugus lain yang bermuatan negatif. Apabila ion OH^- hampir seluruhnya dilepaskan atau ionisasinya sempurna, maka termasuk basa kuat atau dikatakan memiliki derajat keasaman yang rendah dan begitu juga sebaliknya. Secara umum peristiwa peruraian basa menjadi ion-ion dapat dituliskan sebagai berikut: $BOH_{(aq)} \rightarrow B^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
d) Bila diuji dengan indikator yang berupa lakmus merah, maka akan mengubah warna lakmus tersebut menjadi warna biru, sedangkan dengan kertas lakmus biru, tidak akan mengubah warna kertas lakmus tersebut.

2) Jenis Senyawa Asam dan Basa

a) Senyawa Asam

Berdasarkan jumlah ion H^+ yang dilepas, senyawa asam dikelompokkan menjadi:

- Asam monoprotik adalah asam yang melepaskan satu ion H^+ .
Contoh: HNO_3 , HBr , CH_3COOH .
- Asam poliprotik adalah asam yang melepaskan lebih dari satu ion H^+ . Contoh: H_2S , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Berdasarkan kemampuan senyawa asam untuk bereaksi dengan air membentuk ion H^+ , senyawa asam dibedakan menjadi:

- Asam biner adalah asam yang mengandung unsur H dan unsur non logam lainnya (hidrida non logam). Contoh: HCl, HBr, HF
- Asam oksida adalah asam yang mengandung unsur H, O dan unsur lainnya. Contoh: HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_2$
- Asam organik adalah asam yang tergolong senyawa organik. Contoh: CH_3COOH , $HCOOH$.

b) Senyawa Basa

Berdasarkan jumlah ion OH^- yang dilepas, senyawa basa dikelompokkan menjadi:

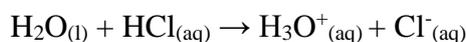
- Basa monohidroksi adalah senyawa basa yang melepaskan ion OH^- .
Contoh: $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$
- Basa trihidroksi adalah senyawa basa yang melepaskan tiga ion OH^- .
Contoh: $Fe(OH)_3$, dan $Al(OH)_3$

3) Kekuatan Asam dan Basa

Kekuatan Asam

a) Asam kuat

Asam kuat merupakan asam yang terionisasi sempurna dalam air. Sebagai contoh ketika hidrogen klorida dilarutkan dalam air, maka reaksinya dapat ditulis :



Pada tiap saat, sebenarnya 100% hidrogen klorida akan bereaksi untuk menghasilkan ion hidroksonium dan ion klorida. Hidrogen klorida digambarkan sebagai asam kuat. Asam kuat adalah asam yang terionisasi 100% dalam larutan. Untuk menentukan pH larutan asam kuat dapat digunakan rumus :

$$[H^+] = Ma \times a \quad Ma = \text{konsentrasi asam}$$

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

$$K_a = \frac{[H^+] + [H^+]}{Ma}$$

$$[H^+]^2 = K_a \cdot Ma$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot Ma}$$

K_a = tetapan ionisasi asam

Ma = konsentrasi asam.

Selain persamaan di atas, untuk menghitung konsentrasi H^+ dapat dengan persamaan :

$$[H^+] = Ma \cdot \alpha$$

Untuk menghitung pH dapat menggunakan persamaan berikut ini

:

$$pH = -\log [H^+]$$

c) Asam organik

Asam organik adalah asam karboksilat atau asam yang terbentuk karena persenyawaan dengan senyawa organik (misalnya hidrokarbon), Semua asam organik merupakan asam lemah

Contoh asam organik:

- Asam asetat (CH_3COOH)
- Asam benzoat (C_6H_5COOH)
- Asam format ($HCOOH$)

d) Asam anorganik

Asam anorganik adalah asam yang terbentuk karena persenyawaan dengan senyawa anorganik (misalnya hidrogen dengan klorin).

Asam anorganik ada yang merupakan asam kuat, yaitu:

- Asam sulfat (H_2SO_4)

- Asam klorida (HCl)
- Asam nitrat (HNO₃)
- Asam bromida (HBr)
- Asam iodida (HI)
- Asam klorat (HClO₄)

e) Asam selain asam-asam di atas merupakan asam lemah, contoh:

- Asam askorbat
- Asam karbonat
- Asam sitrat
- Asam etanoat
- Asam laktat
- sam fosfat

Contoh bahan yang mengandung asam:

Jenis asam	Kuat / lemah	Terdapat pada
Asam askorbat	Lemah	Buah-buahan
Asam karbonat	Lemah	Minuman berkarbonat
Asam sitrat	Lemah	Jeruk
Asam etanoat	Lemah	Cuka
Asam laktat	Lemah	Susu basi
Asam klorida	Kuat	Cairan lambung

Asam nitrat	Kuat	Pupuk
Asam fosfat	Lemah	Cat antikorosi
Asam sulfat	Kuat	Aki
Asam format	lemah	Semut

Kekuatan Basa

a. Basa Kuat

Basa kuat seperti juga halnya dengan asam kuat, yaitu basa yang dalam larutannya dianggap terionisasi sempurna. Basa kuat akan mengakibatkan kesetimbangan air bergeser ke kiri karena adanya ion OH^- yang berasal dari basa yang terlarut tersebut. Misalnya, dalam air terlarut NaOH 0,1 M, maka terdapat reaksi :



$$[\text{OH}^-] = M_b \times b$$

M_b = konsentrasi basa

b = valensi basa

Contoh basa kuat:

- Litium hidroksida (LiOH)
- Natrium hidroksida (NaOH)
- Kalium hidroksida (KOH)
- Kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- Stronsium hidroksida ($\text{Sr}(\text{OH})_2$)
- Rubidium hidroksida (RbOH)
- Barium hidroksida ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)

- Magnesium hidroksida ($Mg(OH)_2$)

b. Basa Lemah

Basa lemah. Seperti halnya dengan asam, zat-zat basapun akan mengalami disosiasi jika dilarutkan dalam air. Basa kuat, akan terdisosiasi langsung menjadi kation dan anion hidroksida (OH^-), sedangkan basa lemah akan bereaksi dengan air membentuk kation dengan mengambil proton dari molekul air (OH^- dihasilkan dari molekul air yang kehilangan proton atau H^+). Analog dengan asam lemah, cara menentukan konsentrasi OH^- dari basa lemah yaitu :

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot M_b}$$

$$[OH^-] = M_b \cdot \alpha$$

Setelah konsentrasi OH^- diperoleh, dapat digunakan untuk menghitung pOH dengan persamaan sebagai berikut :

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Berdasarkan harga pOH, harga pH dapat dihitung dengan persamaan:

$$pH + pOH = 14$$

2. Larutan penyangga (Buffer)

Larutan penyangga atau larutan buffer atau dapar merupakan larutan yang dapat mempertahankan nilai pH pada penambahan sedikit asam, basa, dan pengenceran. Larutan penyangga dapat dibedakan atas larutan penyangga asam dan larutan penyangga basa.

a. Larutan penyangga asam

Larutan penyangga asam mengandung suatu asam lemah (HA) dan basa konjugasinya (A^-).

Contoh :



b. Larutan penyangga basa

Larutan penyangga basa mengandung basa lemah (B) dan asam konjugasinya (BH^+).

Contoh: $NH_3 + NH_4Cl$ (komponen buffernya NH_3 dan NH_4^+).

Sifat – Sifat dari Larutan Buffer Adalah:

1. pH tidak berubah bila larutan diencerkan.
2. pH larutan tidak berubah bila larutan ditambah ditambahkan asam atau basa.

Hubungan antara pH dengan larutan buffer adalah sebagai berikut:

1. Larutan buffer dari campuran asam lemah dengan garamnya.

$$[H^+] = K_a \quad \text{atau} \quad [H^+] = K_a$$

$$pH = -\log H^+$$

Dimana:

K_a = Ketetapan kesetimbangan

= Jumlah mol asam lemah

= Jumlah mol basa konjugasinya

2. Larutan buffer dari campuran basa lemah dengan garamnya.

$$[OH^-] = K_b \quad \text{atau} \quad [H^+] = K_b$$

$$pH = 14 - POH$$

$$POH = -\log OH^-$$

Dimana:

Kb = Ketetapan kesetimbangan
= Jumlah mol basa lemah
= Jumlah mol asam konjugasinya

Fungsi Larutan Buffer

1. Adanya larutan buffer ini dapat kita lihat dalam kehidupan sehari-hari seperti pada obat-obatan, fotografi, industri kulit dan zat warna. Selain aplikasi tersebut, terdapat *Fungsi* penerapan konsep larutan penyangga ini dalam tubuh manusia seperti pada cairan tubuh.
2. Cairan tubuh ini bisa dalam cairan intrasel maupun cairan ekstrasel. Dimana sistem penyangga utama dalam cairan intraselnya seperti H_2PO_4^- dan HPO_4^{2-} yang dapat bereaksi dengan suatu asam dan basa. Adapun sistem penyangga tersebut, dapat menjaga pH darah yang hampir konstan yaitu sekitar 7,4.
3. Menjaga pH pada plasma darah agar berada pada pH berkisar 7,35 – 7,45, yaitu dari ion HCO_3^- dengan ion Na^+ . Apabila pH darah lebih dari 7,45 akan mengalami alkalosis, akibatnya terjadi hiperventilasi / bernapas berlebihan, mutah hebat. Apabila pH darah kurang dari 7,35 akan mengalami acidosis akibatnya jantung, ginjal, hati dan pencernaan akan terganggu.
4. Menjaga pH makanan olahan dalam kaleng agar tidak mudah rusak/teroksidasi (asam benzoat dengan natrium benzoat).
5. Selain itu penerapan larutan buffer ini dapat kita temui dalam kehidupan sehari-hari seperti pada obat tetes mata.
6. Adanya larutan penyangga ini bisa kita lihat dalam kehidupan sehari-hari seperti pada obat-obatan, fotografi, industri kulit dan zat warna. Selain aplikasi tersebut, terdapat fungsi penerapan konsep larutan penyangga ini dalam tubuh manusia seperti pada cairan tubuh.
7. Cairan tubuh ini bisa dalam cairan intrasel maupun cairan ekstrasel. Dimana sistem penyangga utama dalam cairan intraselnya seperti H_2PO_4^- dan HPO_4^{2-} yang bisa bereaksi dengan suatu asam dan basa. Adapun

sistem penyangga tersebut, mampu menjaga pH darah yang hampir konstan yaitu sekitar 7,4.

8. Menjaga pH pada plasma darah supaya berada pada pH berkisar 7,35 – 7,45 ,yaitu dari ion HCO_3^- dengan ion Na^+ . Jika pH darah lebih dari 7,45 akan mengalami alkalosis, akibatnya terjadi hiperventilasi/ bernapas berlebihan, mutah hebat. Jika pH darah kurang dari 7,35 akan mengalami acidosis akibatnya jantung ,ginjal ,hati dan pencernaan akan terganggu.
9. Menjaga pH cairan tubuh supaya ekskresi ion H^+ pada ginjal tidak terganggu, yakni asam dihidrogen posphat (H_2PO_4^-) dengan basa monohidrogen posphat (HPO_4^{2-}).
10. Menjaga pH makanan olahan dalam kaleng supaya tidak mudah rusak /teroksidasi (asam benzoat dengan natrium benzoat).
11. Selain itu penerapan larutan penyangga ini dapat kita temui dalam kehidupan sehari-hari seperti pada obat tetes mata.

3. Derajat Keasaman (pH)

Derajat keasaman adalah suatu cara atau metode yang digunakan untuk menentukan sifat asam atau basa suatu larutan dengan menggunakan pengukuran pH suatu larutan. pH atau derajat keasaman digunakan untuk menyatakan tingkat keasaman (atau ke basaan yang dimiliki oleh suatu larutan). Yang dimaksudkan “keasaman” di sini adalah konsentrasi ion hydrogen (H^+) dalam pelarut air. Nilai pH berkisar dari 0 hingga 14. Suatu larutan dikatakan netral apabila memiliki nilai $\text{pH}=7$. Nilai $\text{pH}>7$ menunjukkan larutan memiliki sifat basa, sedangkan nilai $\text{pH}<7$ menunjukkan larutan memiliki sifat asam. Ukuran keasaman suatu larutan antara lain:

- a. Larutan asam : $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$ atau $\text{pH} < 7$
- b. Larutan basa : $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ atau $\text{pH} > 7$
- c. Larutan netral : $\text{pH} = 7$

pH merupakan ukuran yang menyatakan keasaman atau kebasaan suatu zat. Salah satu cara untuk menentukan pH adalah dengan menggunakan indikator, baik yang alami maupun buatan.

Alat untuk mengukur skala keasaman atau pH adalah pH meter dan kertas lakmus. Skala pH nya adalah antara 0-14. Jika memakai kertas lakmus, maka zat yang bersifat asam mengubah lakmus biru menjadi merah dan zat yang bersifat basa mengubah lakmus merah menjadi biru.

a. Indikator alami

Indikator alami merupakan indikator yang berasal dari tumbuhan, baik dari akar, bunga, batang, maupun daunnya, indikator ini umumnya diperoleh dengan ekstraksi. Indikator alami akan memberikan warna yang berbeda pada setiap larutan asam atau basa. Contohnya adalah kunyit, kubis ungu, dan bunga kembang sepatu. Kunyit, ekstraknya yang berwarna kuning pekat akan menjadi kuning jernih dalam suasana asam dan berwarna merah bata dalam suasana basa. Kubis ungu, ekstraknya yang berwarna biru keunguan akan berubah menjadi merah dalam suasana asam dan berwarna hijau dalam suasana basa. Bunga kembang sepatu, ekstrak bunganya yang berwarna ungu akan berubah menjadi merah dalam suasana asam dan berwarna hijau dalam suasana basa.

b. Indikator buatan

Indikator buatan merupakan indikator yang sengaja diciptakan untuk menentukan sifat asam basa dari suatu zat secara tepat. Contohnya adalah lakmus, indikator universal, dan larutan indikator. Kertas lakmus, nama lakmus berasal dari kata litmus yaitu suatu tanaman yang dapat menghasilkan warna jika bereaksi dengan asam atau basa. Kertas lakmus terdiri dari dua warna yaitu lakmus biru dan lakmus merah. Lakmus biru akan berubah menjadi merah dalam larutan asam dan tetap biru dalam larutan basa, sedangkan lakmus merah akan tetap merah dalam larutan asam dan menjadi biru dalam larutan basa. Indikator universal, indikator ini hanya menentukan sifat asam atau basa, tetapi juga dapat menentukan nilai pH dengan cara mencocokkan warna kertas indikator secara manual

dengan warna pada wadah atau tabel Larutan indikator, selain lakmus dan indikator universal, indikator lainnya adalah larutan indikator yang dibuat untuk bekerja pada rentang pH tertentu.

4. Garam

Garam ialah zat senyawa yang telah disusun oleh ion positif (anion) basa dan ion negatif (kation) asam. Jika asam dan basa tepat habis bereaksi maka reaksinya disebut reaksi penetralan (reaksi netralisasi).

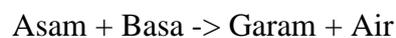
Beberapa contoh garam yang dikenal orang sebagai berikut.

No	Nama garam	Rumus	Nama dagang
1.	Natrium klorida	NaCl	Garam dapur
2.	Natrium bikarbonat	NaHCO ₃	baking soda
3.	Kalsium karbonat	CaCO ₃	kalsit
4.	Kalsium nitrat	KNO ₃	Saltpeter
5.	Kalsium karbonat	K ₂ CO ₃	Potash
6.	Natrium posfat	Na ₃ PO ₄	TSP
7.	Amonium klorida	NH ₄ Cl	Salmiak

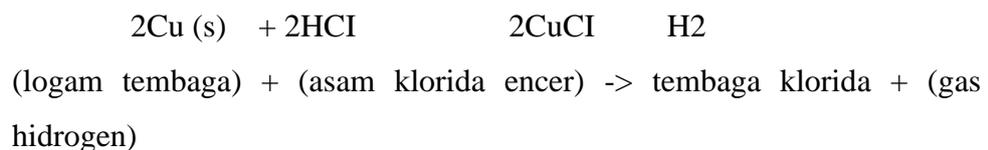
Berikut ini adalah karakteristik dari garam.

1. Memiliki titik lebur yang tinggi.
2. Merupakan senyawa ionik dengan ikatan kuat.
3. Dalam bentuk leburan atau larutan dapat menghantarkan listrik.
4. Sifat larutannya dapat berupa asam, basa, atau netral. Sifat ini tergantung dari jenis asam/basa kuat pembentuknya.

Secara umum, proses pembentukan garam dirumuskan sebagai berikut.



Contoh:



Reaksi kimia lain yang dapat menghasilkan garam adalah:

1. Asam + Basa menghasilkan garam + air
2. Basa + Oksida asam menghasilkan garam + air

3. Asam + Oksida basa menghasilkan garam + air
4. Oksida asam + Oksida basa menghasilkan garam
5. Logam + Asam menghasilkan garam menghasilkan garam + H₂.

Indikator, Skala Keasaman dan Kebasaan

Indikator adalah senyawa kompleks yang bisa bereaksi dengan asam dan basa. Indikator digunakan untuk mengidentifikasi apakah suatu zat bersifat asam atau basa. Selain itu, indikator juga digunakan untuk mengetahui titik tingkat kekuatan asam atau basa. Skala keasaman dan kebasaaan ditunjukkan oleh besar-kecilnya nilai pH yang skalanya dari 0 sampai dengan 14. Semakin kecil nilai pH maka senyawa tersebut semakin asam. Sebaliknya, semakin besar nilai pH maka senyawa tersebut semakin bersifat basa

Reaksi hidrolisis merupakan reaksi kesetimbangan. Meskipun hanya sebagian kecil garam yang mengalami hidrolisis, tetapi cukup untuk mengubah pH larutan. Tetapan kesetimbangan dari reaksi hidrolisis disebut tetapan hidrolisis (K_h).

- a. Garam dari asam kuat dan basa kuat Garam yang berasal dari asam kuat dan basa kuat tidak mengalami hidrolisis, sehingga larutannya bersifat netral (pH = 7).
- b. Garam dari asam lemah dan basa kuat Garam yang berasal dari asam lemah dan basa kuat mengalami hidrolisis sebagian (parsial), yaitu hidrolisis anion. Misal rumus kimia garam adalah LA, maka hidrolisis anion adalah sebagai berikut : $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$.
- c. Garam dari asam kuat dan basa lemah Garam yang berasal dari asam kuat dan basa lemah mengalami hidrolisis sebagian, yaitu hidrolisis kation. Untuk mengetahui konsentrasi H⁺, dapat dilakukan penurunan yang analog dengan garam yang berasal dari asam lemah dan basa kuat.
- d. Garam dari asam lemah dan basa lemah Garam yang berasal dari asam lemah dan basa lemah mengalami hidrolisis total.

BAB IV

Kelarutan dan Hasil Kali Kelarutan

A. Pembahasan

1. Kelarutan

a. Kelarutan dan satuan kelarutan

Kelarutan suatu senyawa dinyatakan dalam grl per liter (lihat konsentrasi jumlah senyawa c, hal.152) dalam grl per 100 pelarut (lihat molaritas b, hal. 153) atau dalam jumlah Kandungan massa (lihat hal.151). Besarnya kelarutan suatu senyawa adalah jumlah maksimal senyawa bersangkutan yang larut dalam sejumlah pelarut tertentu pada suatu suhu tertentu, dan merupakan larutan jenuh yang ada dalam kesetimbangan dengan bentuk padatnya.

Menurut Ph.Eur.I berlaku suatu kelarutan yang teliti seperti konsentrasi jumlah zat atau molalitas pada suhu 20°C. kelarutan kira – kira suatu senyawa dapat dilihat pada tabel dalam Ph. Eur.I (lihat tabel 4).

Keterangan	Jumlah kira – kira bagian volume pelarut untuk 1 bagian berat senyawa
Sangat mudah larut	Lebih kecil dari 1 bagian
Mudah larut	Dari 1 bagian sampai 10 bagian
Larut	Lebih besar dari 10 bagian sampai 30 bagian
kurang larut	Lebih besar dari 30 bagian sampai 100 bagian
Sangat sukar larut	Lebih besar dari 100 bagian sampai 10.000 bagian
Praktis tidak larut	Lebih besar dari 10.000 bagian

Kelarutan (s) merupakan batas larut suatu zat dalam sejumlah pelarut tertentu, dalam hal ini pelarutnya adalah air, pada suhu dan tekanan tertentu (sebagai larutan jenuh). Kelarutan suatu zat dalam air dinyatakan sebagai jumlah mol zat terlarut per liter, g/L. kelarutan dipengaruhi oleh suhu, pada suhu tinggi pada umumnya kelarutannya makin tinggi, kecuali CaSO_4 , sedangkan tekanan hampir tidak berpengaruh. Selain itu, kelarutan akan menurun dengan adanya ion senama, tetapi adanya ion asing kelarutannya akan sedikit meningkat. Dalam analisis kualitatif system H_2S ion-ion diendapkan menurut golongan klorida, sulfida, hidroksida dan karbonat. Ion-ion yang garamnya melarut dan tidak memberikan endapan, yaitu Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , dan NH_4^+ .

Hal-hal yang perlu diperhatikan adalah :

- 1) Unsur dalam suatu golongan harus diendapkan dengan sempurna dan dapat dipisahkan secara kuantitatif.
- 2) Endapan yang diperoleh harus mudah diolah. Misalnya, dapat dilarutkan kembali, tidak berbentuk koloid, dan mudah disaring.
- 3) Zat pengendap pada pemisahan suatu golongan tidak mengandung zat yang dapat mempersukar analisis zat dalam golongan tersebut atau juga mempersukar analisis golongan.

Kesetimbangan kelarutan yang terjadi dalam air dari AgCl dapat diuraikan sebagai berikut. Bila AgCl dimasukkan dalam air, maka AgCl akan melarut sebagian sampai terjadi kesetimbangan (larutan jenuh), maka :



$$\frac{K}{[\text{AgCl}]} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

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

Karena AgCl merupakan padatan, maka dianggap konstan, dan disatukan dengan K, sehingga $K \cdot [\text{AgCl}]$ menjadi K_{sp} .

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

Harga dari Ksp dari beberapa senyawa ionik yang sedikit larut dalam air tercantum pada Tabel 2.1. semakin besar Ksp berarti semakin mudah larut, atau kelarutannya semakin besar. Tabel 2.1 Harga Ksp senyawa sedikit larut dalam Air.

Senyawa	Ksp
Aluminium hidroksida [Al(OH) ₃]	$1,8 \cdot 10^{-33}$
Barium karbonat (BaCO ₃)	$8,1 \cdot 10^{-9}$
Barium florida (BaF ₂)	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Barium sulfat (BaSO ₄)	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Bismut sulfida (Bi ₂ S ₃)	$1,6 \cdot 10^{-72}$
Cadmium sulfida (CdS)	$8,1 \cdot 10^{-28}$
Kalsium karbonat (CaCO ₃)	$8,7 \cdot 10^{-9}$
Kalsium florida (CaF ₂)	$4,0 \cdot 10^{-33}$
Kalsium hidroksida [Ca(OH) ₂]	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Kalsium fosfat [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	$1,2 \cdot 10^{-26}$
Kromium(III) hidroksida [Cr(OH) ₃]	$3,0 \cdot 10^{-29}$
Kobalt(II) sulfida (CoS)	$4,0 \cdot 10^{-21}$
Tembaga(II) bromide (CuBr)	$4,2 \cdot 10^{-8}$
Tembaga(I) iodida (CuI)	$5,1 \cdot 10^{-12}$
Tembaga(II) hidroksida [Cu(OH) ₂]	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Tembaga(II) sulfida (CuS)	$6,0 \cdot 10^{-37}$
Besi(II) hidroksida [Fe(OH) ₂]	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Besi(III) hidroksida [Fe(OH) ₃]	$1,1 \cdot 10^{-36}$
Besi(II) sulfida (FeS)	$6,0 \cdot 10^{-19}$
Timbal(II) karbonat (PbCO ₃)	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Timbal(II) klorida (PbCl ₂)	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Timbal(II) kromat (PbCrO ₄)	$2,0 \cdot 10^{-14}$
Timbal(II) florida (PbF ₂)	$4,1 \cdot 10^{-8}$
Timbal(II) iodide (PbI ₂)	$1,4 \cdot 10^{-8}$
Timbal(II) sulfida	$3,4 \cdot 10^{-28}$
Magnesium karbonat (MgCO ₃)	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Magnesium hidroksida [Mg(OH) ₂]	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Mangan(II) sulfida (MnS)	$3,0 \cdot 10^{-14}$
Merkuri(I) klorida (Hg ₂ Cl ₂)	$3,0 \cdot 10^{-18}$

Senyawa	Ksp
Merkuri(III) sulfida (HgS)	$4,0 \cdot 10^{-54}$
Nikel(II) sulfida (NiS)	$1,4 \cdot 10^{-24}$
Perak bromide (AgBr)	$7,7 \cdot 10^{-13}$
Perak karbonat (Ag_2CO_3)	$8,1 \cdot 10^{-12}$
Perak klorida (AgCl)	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Perak iodide (AgI)	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Perak sulfat (Ag_2SO_4)	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Perak sulfida (Ag_2S)	$6,0 \cdot 10^{-51}$
Stronsium karbonat (SrCO_3)	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Stronsium sulfat (SrSO_4)	$3,8 \cdot 10^{-12}$
Timah(II) sulfida (SnS)	$1,0 \cdot 10^{-26}$
Seng hidroksida [$\text{Zn}(\text{OH})_2$]	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Seng sulfida (ZnS)	$3,0 \cdot 10^{-23}$

Dikutip dari Harris, D.C., 1995, **Quantitative Chemical Analysis**, 4th ed., Freeman & Co., New York

b. Hasil kali kelarutan

Hasil kali kelarutan adalah suatu tetapan yang menggambarkan kelarutan suatu ion zat padat dan memberikan harga hasil kali konsentrasi ionnya (aktivitas ion) dalam larutan jenuh. Jika hasil kali kelarutan dicapai, maka senyawa yang terbentuk dari ion-ion ini akan mengendap

Rumus umum hasil kali kelarutan :

$$K_L = C_{A^+} \cdot C_{B^-}$$

Dimana : K_L = hasil kali kelarutan

C_{A^+} = konsentrasi jumlah kation A^+

C_{B^-} = konsentrasi jumlah anion B^-

Hasil kali kelarutan K_C diturunkan dari hukum aksi massa. Jika misalnya kelarutan suatu garam AB dalam air pada 20°C adalah 15% (berat, b/b), ini berarti 15g senyawa tersebut larut dalam 85g air. Jika jumlah ini dilampaui, maka senyawa akan tidak larut lagi dan akan tetap tinggal sebagai zat padat. Suatu garam AB yang terlarut dalam air akan terdissosiasi mengikuti persamaan sebagai berikut.



Dengan penerapan hukum aksi massa akan didapat

$$K_C = \frac{c}{AB}$$

C_{AB} = konsentrasi senyawa dalam larutan yang tidak terdisosiasi

Jika dalam suatu larutan yang tidak jenuh harga C_{AB} dapat berbeda-beda tergantung dari konsentrasi zat, maka dalam larutan jenuh dengan adanya senyawa padat harga ini konstan dan persamaan di atas menjadi :

$$C_{A^+} C_{B^-} = K_C \cdot C_{AB}$$

$$K_C = \text{tetapan disosiasi}$$

Karena $K_C \cdot C_{AB}$ adalah hasil kali dua tetapan maka juga akan merupakan suatu tetapan dan $K_C \cdot C_{AB}$ dapat diganti dengan tetapan K_L (= hasil kali kelarutan).

2. Kurva kelarutan

Antara sistem gas dan suatu larutan atau antara proses penguapan dengan proses pelarutan ada kesamaan. Proses pelarutan dapat dibandingkan dengan proses sublimasi. Sublimasi merupakan kesetimbangan antara gas dan Kristal (zat padat). Pada waktu suatu zat padat melarut dalam cairan, terjadi kesetimbangan antara bagian yang mudah bergerak dalam pelarut dan bagian zat yang berada dalam kisi Kristal. Untuk melarut suatu Kristal membutuhkan energi yang disebut energi kisi. Jadi penguraian suatu Kristal merupakan suatu proses endoterm. Jika bagian yang melarut diselubungi oleh molekul pelarut, disebut solvasi lebih besar dari energi kisi.

Jika hukum yang berlaku untuk proses penguapan diterapkan pada proses pelarutan maka didapat konsekuensi sebagai berikut :

- a. Suatu senyawa akan larut dalam suatu pelarut pada suatu suhu tertentu sampai tercapai tekanan osmotis jenuh, yaitu sampai dicapai suatu konsentrasi jenuh tertentu.
- b. Kelarutan (harga jenuh) tergantung pada kesetimbangan dinamik antar molekul yang larut.

- c. Masuknya bagian padat ke dalam larutan yang disebabkan energy solvasi melampaui energi kisi merupakan proses endoterm.

Menurut prinsip Le Chatelier, kelarutan akan bertambah dengan bertambahnya suhu (contoh: KCl, KNO₃). Ketentuan ini hanya berlaku jika tidak terjadi reaksi kimia antara bagian yang larut dan pelarut. Jika energi solvasi lebih kecil dari energi kisi, maka kelarutan akan berkurang dengan bertambahnya suhu (contoh: kalsium asetat).

Jika energi kisi dan energi solvasi seimbang, kelarutan tidak akan dipengaruhi suhu (NaCl).

Hubungan kelarutan dengan suhu ditunjukkan oleh kurva kelarutan. Dari gambar terlihat juga kesamaan antara kurva kelarutan dengan kurva tekanan uap. Kurva kelarutan yang melengkung atau mematah menunjukkan terjadinya perubahan pada kandungan air kristalnya (contoh: Na₂SO₄ · H₂O) atau oleh adanya polimorfi, yaitu bentuk Kristal dengan energi ikatan yang berbeda.

Natrium sulfat dibawah suhu 32,4°C mengandung dua air Kristal. Diatas 32,4°C energi solvasi bertambah terus dan lambat laun akan melampaui energi kisi. Hal ini menyebabkan terjadinya lengkungan pada kurva kelarutan.

Jika tekanan osmotik suatu larutan jenuh pada suhu konstan bertambah dengan berkurangnya volume (pengenceran pelarut), maka zat yang terlarut akan mengendap sampai tekanan osmotik asal dicapai lagi.

Hal yang sebalik $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ iknya berlaku untuk suatu larutan, yang berada bersama-sama dengan zat padatnya yaitu jika tekanan osmotik karena pengenceran larutan (dengan penambahan volume) menjadi lebih kecil, maka akan ada padatan yang larut sampai tekanan kesetimbangan tercapai kembali.

3. Pengaruh ion sejenis pada kelarutan

Dari hasil kelarutan terlihat bahwa kelarutan suatu senyawa akan berkurang dengan adanya ion sejenis, karena akan diendapkan oleh ion sejenis ini. Hal ini akan dijelaskan dengan pengendapan perak klorida sebagai contoh. Dalam

larutan jenuh perak klorida adalah maksimal jika konsentrasi ion perak dan konsentrasi ion klorida ekuivalen.

Hasil kali kelarutan perak klorida adalah :

$$K_{L\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} = 10^{-10} \text{ grl}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Suatu pengendapan kuantitatif akan terjadi dengan adanya ion klorida berlebih sedikit jika larutan adalah $\pm 10^{-1}$ molar.

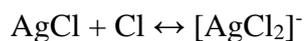
Jika kedua konsentrasi ion ekuivalen, konsentrasi Ag^+ adalah :

$$\frac{C_{\text{Ag}}}{C_{\text{Cl}^-}} = K_L \frac{\text{AgCl}}{10^{-5}} = 10^{-10} = 10^{-5} \text{ grl} \cdot \text{l}^{-1}$$

Pada kelebihan ion klorida sebesar 10^{-1} molar, konsentrasi Ag^+ akan berkurang dengan nyata :

$$C_{\text{Ag}^+} = K_L \frac{K_{L\text{AgCl}}}{C_{\text{Cl}^-}} = 10^{-10} = 10^{-9} \text{ grl} \cdot \text{l}^{-1}$$

Tetapi dengan mempertinggi konsentrasi ion sejenis, kelarutan dapat bertambah. Hal ini akan terjadi, jika persamaan reaksi terjadinya tidak sempurna, jika terjadi pembentukan kompleks dengan berlebih atau jika terbentuk koloid. Perak klorida akan mengendap secara kuantitatif, jika konsentrasi ion klorida adalah $10^{-1} \text{ grl} \cdot \text{l}^{-1}$ dengan konsentrasi ion klorida yang lebih tinggi, akan terjadi pembentukan kompleks, dimana endapan perak klorida sedikit demi sedikit akan larut kembali.



4. Pengaruh ion asing pada kelarutan

Kelarutan suatu garam juga akan dipengaruhi oleh penambahan ion asing. Bertambahnya kelarutan dapat disebabkan oleh dua hal yang berbeda :

- a. Pembentukan ion kompleks
- b. Berkurangnya koefisien aktivitas

Pembentukan kompleks akan diterangkan pada bab berikutnya fenomena bertambahnya kelarutan karena bertambah kecilnya koefisien aktivitas akan diterangkan di bawah ini : jika pada larutan elektrolit kuat atau larutan pekat elektrolit lemah, berlaku hukum aksi massa, maka haruslah konsentrasi ion

dikoreksi dengan suatu factor f yaitu koefisien aktivita. Untuk suatu konsentrasi c aktivita a adalah :

$$A = f \cdot c$$

Aktivita atau konsentrasi ion efektif ditentukan oleh gaya tarik antara masing-masing ion tunggal yang karenanya sudah tidak bekerja sepenuhnya lagi. Koefisien aktivita pada umumnya adalah lebih kecil dari 1, hingga aktivita a lebih kecil dari konsentrasi c. jadi hasil kali kelarutan K_L seharusnya dituliskan :

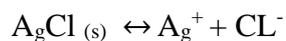
$$K_L = C_{B^+} \cdot C_{A^-} \cdot f_{B^+} \cdot f_{A^-}$$

Karena koefisien aktivita f_A dan f_B dengan bertambahnya konsentrasi ion dalam larutan pada suatu suhu tertentu akan menjadi lebih kecil, maka K_L dalam hal ini haruslah lebih besar. Hal ini akan terlihat jika persamaan diatas dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{K_L}{f_{B^+} \cdot f_{A^-}} = C_{B^+} C_{A^-}$$

5. Hubungan Kelarutan Dan Hasil Kali Kelarutan

Bila kelarutan molar AgCl adalah s, maka ion Ag^+ dan Cl^- yang ada dalam larutan masing-masing adalah s. K_{sp} disebut hasil kali kelarutan. AgCl yang melarut bergantung pada temperature. Pada temperature tertentu kelarutan suatu zat tetap.



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$s = \sqrt{K_{sp}}$$

untuk Ag_2CrO_4 dengan kelarutan molar s, maka ion Ag^+ dan CrO_4^{2-} yang ada dalam larutan masing-masing adalah 2s dan s, hubungan kelarutan dan K_{sp} nya adalah sebagai berikut :



$$K_{sp} = [Ag^+] + [CrO_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

$$S = \frac{3\sqrt{K_{sp}}}{4}$$

Hubungan kelarutan molar dan ksp untuk beberapa zat yang sukar larut dalam air dapat dilihat pada tabel 2.2.

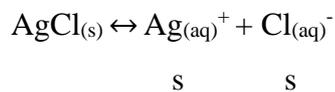
Senyawa	Ksp	Kation	Anion	Hubungan Ksp dan s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	S	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	S	$K_{sp} = s^2; s = (K_{sp})^{1/2}$
Ag ₂ CO ₃	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	2s	S	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$
PbF ₂	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	2s	$K_{sp} = 4s^3; s = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3}$
Al(OH) ₃	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	3s	$K_{sp} = 27s^4; s = \left(\frac{K_{sp}}{27}\right)^{1/4}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	3s	2s	$K_{sp} = 108s^5; s = \left(\frac{K_{sp}}{108}\right)^{1/5}$

Dikutip dari Harris, D.C., 1995, *Quantitative Chemical Analysis*, 4th ed., Freeman & Co., New York

Tabel 2.2 Hubungan Ksp dan Kelarutan Molar (s)

Contoh perhitungan :

- a. Berapa kelarutan molar AgCl, bila Kspnya $1,7 \cdot 10^{-10}$



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_{sp} = s \times s = s^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}}$$

$$S = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

- b. Berapa kelarutan molar Ag₂Cr₄, bila Kspnya $2,4 \cdot 10^{-12}$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

$$s = \frac{\sqrt[3]{K_{sp}}}{4}$$

$$s = \frac{\sqrt[3]{2,4 \cdot 10^{-12}}}{4} = 8,43 \cdot 10^{-15}$$

- c. Dalam larutan AgCl yang jenuh pada suhu 25°C, kelarutan AgCl sama dengan $1,1 \times 10^{-5}$ mol/liter, dalam larutan jenuh AgCl mengurai sempurna. Jadi, konsentrasi $\text{Ag}^+ = 1,1 \times 10^{-5}$ mol/liter. Demikian juga konsentrasi $\text{Cl}^- = 1,1 \times 10^{-5}$ mol/liter. Jika harga-harga ini dimasukkan kedalam persamaan $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$?

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (1,1 \times 10^{-5})(1,1 \times 10^{-5}) \\ &= 1,2 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

Harga K_{sp} merupakan ukuran kelarutan dari suatu zat. Makin besar harga K_{sp} , konsentrasi larutan makin besar. Jadi, makin besar kelarutan zat tersebut. Makin kecil harga K_{sp} , makin sukar zat tersebut melarut. Untuk suatu garam dengan rumus umum M_aX_b , kesetimbangan kelarutan ditunjukkan oleh :



Faktor – faktor yang mempengaruhi kelarutan :

- 1) Sifat dari solute (zat terlarut) dan solvent (pelarut

Zat terlarut yang sifatnya polar akan mudah larut dalam solvent yang polar juga. Misalnya garam – garam anorganik larut dalam air. Sedangkan zat terlarut yang non polar larut dalam solvent yang nonpolar pula. Misalnya alkaloid basa (umumnya senyawa organik) larut dalam kloroform.

- 2) Cosolvensi (zat penambah kelarutan)

Cosolvensi adalah peristiwa kenaikan kelarutan suatu zat karena adanya penambahan pelarut lain atau modifikasi pelarut. Misalnya luminal tidak larut dalam air, tetapi larut dalam campuran air dan gliserin atau solution petit.

3) Kelarutan

Zat yang mudah larut memerlukan sedikit pelarut, sedangkan zat yang sukar larut memerlukan banyak pelarut, kelarutan zat anorganik yang digunakan dalam farmasi umumnya adalah :

a) Dapat larut dalam air

Semua garam klorida larut, kecuali AgCl , PbCl_2 , HgCl_2 , semua garam nitrat larut kecuali nitrat base. Semua garam sulfat larut kecuali BaSO_4 , PbSO_4 , CaSO_4

b) Tidak larut dalam air

Semua garam karbonat tidak larut kecuali K_2CO_3 , Na_2CO_3 , semua oksida dan hidroksida tidak larut kecuali KOH , NaOH , BaO . Semua garam fosfat tidak larut kecuali K_3PO_4 , Na_3PO_3 .

4) Temperatur.

Zat padat umumnya bertambah larut bila suhunya dinaikan, zat padat tersebut dikatakan bersifat endoterm karena pada proses kelarutannya membutuhkan panas.

5) Salting out

Salting out adalah peristiwa adanya zat terlarut tertentu yang mempunyai kelarutan lebih besar disbanding zat utama, akan menyebabkan penurunan kelarutan zat utama atau terbentuknya endapan karena adanya reaksi kimia. Contohnya : kelarutan minyak atsiri dalam air akan turun bila dalam air tersebut ditambahkan larutan NaCl jenuh.

6) Salting in

Salting in adalah adanya zat terlarut tertentu yang menyebabkan kelarutan zat utama dalam solvent menjadi lebih besar.

Contohnya : riboflavin tidak larut dalam air tetapi larut dalam larutan yang mengandung nicotinamida.

7) Pembentukan kompleks

Pembentukan kompleks adalah peristiwa terjadinya interaksi antara senyawa tak larut dengan zat yang larut dengan membentuk garam kompleks. Contohnya: iodium larut dalam larutan KI atau NaI jenuh.

Kecepatan larutan :

Kecepatan larutan dipengaruhi oleh beberapa faktor berikut :

a) Ukuran partikel

Makin halus solute, makin kecil ukuran partikel makin luas permukaan solute yang kontak dengan solvent, solute makin cepat larut.

b) Suhu

Umumnya kenaikan suhu menambah kenaikan kelarutan solute.

c) Pengadukan

Pengadukan mekanik menambah kecepatan kelarutan dibandingkan jika tidak diaduk.

Hubungan kelarutan :

a) Larutan jenuh

Yaitu suatu larutan dimana zat terlarut berada dalam kesetimbangan dengan fase padat. Larutan jenuh merupakan larutan dimana zat terlarutnya (molekul atau ion) telah maksimum pada suhu tertentu. Untuk zat elektrolit yang sukar larut, larutan jenuhnya dicirikan oleh nilai K_{sp} . Pada suatu temperature tertentu suatu larutan jenuh yang bercampur dengan solute yang tidak terlarut merupakan contoh lain dari kesetimbangan dinamik.

b) Larutan hampir jenuh atau tidak jenuh

Yaitu suatu larutan yang mengandung zat terlarut dalam konsentrasi dibawah konsentrasi yang dibutuhkan untuk penjenuhan sempurna pada temperature tertentu.

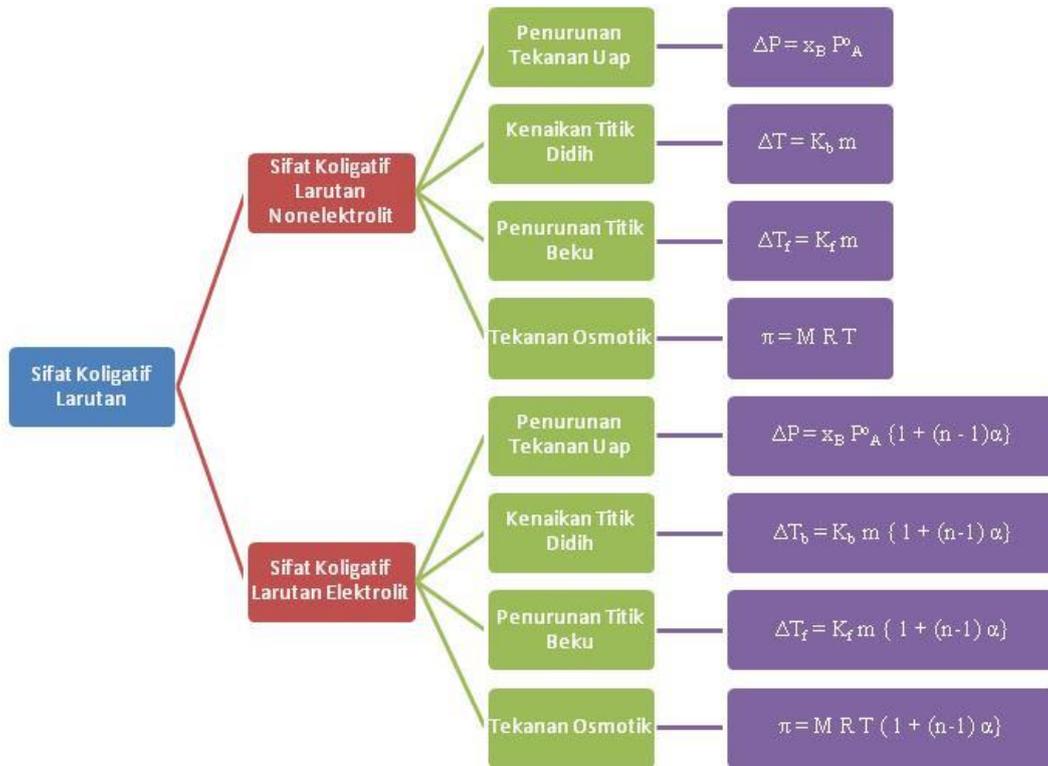
c) Larutan lewat jenuh

Yaitu suatu larutan yang mengandung zat terlarut dalam konsentrasi lebih banyak daripada yang seharusnya pada temperatur tertentu, terdapat juga zat terlarut yang tidak terlarut dalam koz.

BAB V

Sifat Koligatif Larutan

A. Pembahasan



Sifat koligatif larutan adalah sifat larutan yang bergantung pada jumlah partikel dalam volume pelarut tertentu dan tidak dipengaruhi oleh massa atau identitas partikel terlarutnya. Untuk setiap perbandingan massa zat terlarut dan pelarut, sifat koligatif larutan berbanding terbalik dengan massa molar zat terlarut. Kata koligatif berasal dari bahasa latin “colligatus” yang artinya “terikat bersama”, hal ini menunjukkan bagaimana sifat pelarut terikat pada konsentrasi zat terlarutnya dalam suatu larutan.

Ketika zat terlarut ditambahkan ke pelarut dengan volume tertentu untuk membuat suatu larutan, partikel terlarut akan memindahkan sebagian pelarut dalam fase cair. Hal ini akan mengurangi konsentrasi pelarut per volume, ini juga akan berhubungan pada jenis partikel dan banyak partikelnya.

Sebagai contoh ketika kita melarutkan CaCl_2 maka akan menghasilkan tiga partikel yaitu satu pengertian ion kalsium dan dua ion klorida, sedangkan saat kita melarutkan NaCl hanya akan menghasilkan dua partikel yaitu satu ion natrium dan satu ion klorida. Oleh karena itu, kalsium klorida akan memiliki efek yang lebih besar pada sifat koligatif daripada natrium klorida. Contoh dari sifat koligatif larutan yaitu penurunan tekanan uap, penurunan titik beku, peningkatan titik didih, dan tekanan osmotik dari suatu larutan. Sifat koligatif larutan ditentukan oleh banyaknya partikel zat terlarut.

1. Molaritas, Molalitas dan Fraksi Mol

a. Molaritas Larutan (M)

Molaritas adalah besaran yang menyatakan jumlah mol zat terlarut dalam tiap satuan volume larutan. Satuan molaritas adalah molar (M) yang sama dengan mol/liter. Jika terdapat n mol senyawa terlarut dalam V liter larutan, maka rumus molaritas larutan adalah sebagai berikut.

$$M = \frac{n}{V}$$

Keterangan:

M = molaritas,

M_r = massa molar zat terlarut (g/mol),

V = volume larutan,

d. Molalitas (m)

Yaitu jumlah partikel zat terlarut (mol) setiap 1 kg zat pelarut (bukan larutan). Sehingga dapat didefinisikan dengan persamaan berikut:

$$\text{Molalitas}(m) = \frac{\text{jumlah mol zat terlarut}}{\text{jumlah kg pelarut}} \text{ atau}$$

$$m = \frac{\text{massa zat terlarut}(\text{gr})}{M_r\left(\frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right)} \times \frac{1000}{\text{massa zat pelarut}(\text{gr})}$$

Molalitas dapat diukur pada saat pelarut dalam wujud padatan dan hanya dapat diukur massanya, bukan volumenya sehingga tidak mungkin dinyatakan dalam bentuk molaritas.

Contoh :

- 1) Sebanyak 30 gr urea ($M_r = 60 \text{ gr/mol}$) dilarutkan ke dalam 100 g air. Hitunglah molalitas larutan.

Jawab :

$$n \text{ urea} = \frac{\text{massa urea}}{M_r \text{ urea}} = \frac{30 \text{ gr}}{60 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{Massa pelarut} = 100 \text{ g} = \frac{100}{1000} = 0,1 \text{ kg}$$

$$\text{Molalitas} = \frac{0,5 \text{ mol}}{0,1 \text{ kg}} = 5 \text{ m}$$

- 2) Berapa gram NaCl yang harus dilarutkan dalam 500 g air untuk menghasilkan larutan 0,15 m?

$$\text{Jawab :} \quad m = \frac{\text{massa zat terlarut}(\text{gr})}{M_r(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \times \frac{1000}{\text{massa zat pelarut}(\text{gr})}$$

$$0,15 \text{ m} = \frac{\text{massa NaCl}}{58,5 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000}{500 \text{ gr}}$$

$$\text{Massa NaCl} = 4,38 \text{ gr}$$

- 3) Berapakah kemolaran dari larutan 10% (w/w) NaCl ? (w/w = persen berat)

Jawab :

$$\text{Larutan } 10\% \left(\frac{w}{W} \right), \text{ maksudnya } \frac{10 \text{ g NaCl}}{100 \text{ g Larutan NaCl}}$$

$$m = \frac{\text{massa zat terlarut}(\text{gr})}{M_r(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \times \frac{1000}{\text{massa zat pelarut}(\text{gr})}$$

$$m = \frac{10\text{gr}}{58,5\text{gr/mol}} \times \frac{1000}{90\text{gr}}$$

$$m = 1,9 \text{ m}$$

Jadi, dalam larutan NaCl terdapat 10gr NaCl dan 90gr air.

e. Fraksi Mol

Merupakan satuan konsentrasi yang semua komponen larutannya dinyatakan berdasarkan mol.

$$x_{\text{terlarut}} = \frac{\text{jumlah mol zat terlarut}}{\text{jumlah mol zat terlarut} + \text{jumlah mol zat pelarut}}$$

$$x_{\text{terlarut}} = \frac{n_t}{n_t + n_p}$$

$$\text{Total fraksi mol} = x_t + x_n = 1$$

Contoh :

- 1) Larutan glukosa dibuat dengan melarutkan 18 gr glukosa ($M_r = 180$ gr/mol) ke dalam 250 gr air. Hitunglah fraksi mol glukosa.

Jawab :

$$\begin{aligned} x_{\text{glukosa}} &= \frac{\text{mol glukosa}}{\text{mol glukosa} + \text{mol air}} \\ &= \frac{\frac{18}{180}}{\frac{18}{180} + \frac{250}{18}} \\ &= \frac{0,1}{0,1 + 13,9} \\ &= 0,01 \end{aligned}$$

- 2) Berapa fraksi mol dan persen mol setiap komponen dari campuran 0,2 mol O₂ dan 0,5 mol N₂?

Jawab :

$$x_{O_2} = \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } O_2 + \text{Mol } N_2}$$

$$= \frac{0,2}{0,2 \text{ mol} + 0,5 \text{ mol}}$$

$$= \frac{0,2 \text{ mol}}{0,7 \text{ mol}} = 0,29$$

Atau bisa dihitung dengan cara:

$$x_{N_2} = 1 - x_{O_2}$$

$$= 1 - 0,29 = 0,71$$

$$\% \text{mol } O_2 = 0,29 \times 100\% = 29\%$$

$$\% \text{mol } N_2 = 0,71 \times 100\% = 71\%$$

2. Sifat Koligatif Larutan Nonelektrolit

a. Penurunan Tekanan Uap

Penguapan adalah peristiwa yang terjadi ketika partikel-partikel zat cair meninggalkan kelompoknya. Semakin lemah gaya tarik-menarik antarmolekul zat cair, semakin mudah zat cair tersebut mudah menguap. Semakin mudah zat cair menguap, semakin besar pula tekanan uap jenuhnya.

Dalam suatu larutan, partikel-partikel zat terlarut menghalangi gerak molekul pelarut untuk berubah sari bentuk cair menjadi bentuk uap sehingga tekanan uap jenuh larutan menjadi lebih rendah dari tekanan uap jenuh larutan murni.

Hukum Raoult :

$$\Delta P = x_t \times P_p^0$$

$$P_p = X_p \times P_p^0 \text{ atau } P_t = X_t \times P_t^0$$

Keterangan :

ΔP : perbedaan tekanan uap larutan murni dengan tekanan uap zat pelarut

P_p^0 : tekanan uap zat pelarut murni

P_t^0 : tekanan uap zat terlarut murni

X_t : fraksi mol zat terlarut

X_p : fraksi mol zat pelarut

P_p : tekanan uap zat pelarut

P_t : tekanan uap zat terlarut

Tekanan uap total :

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= P_p + P_t \\ &= x_p \times P_p^0 + x_t \times P_t^0 \end{aligned}$$

Contoh :

- 1) Hitunglah tekanan uap larutan 2 mol sukrosa dalam 50 mol air pada 300oC jika tekanan uap air murni pada 300oC adalah 31,80 mmHg.

Jawab :

Yang ditanya dalam soal ini adalah tekanan uap air murni. Jadi, yang dicari adalah tekanan uap pelarut murni atau P_p .

$$\text{Fraksi mol sukrosa} = \frac{\text{mol sukrosa}}{\text{mol sukrsa} + \text{mol air}}$$

$$= \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol} + 50 \text{ mol}}$$

$$x_t = 0,038$$

$$x_p = 1 - 0,038 = 0,962$$

$$P_p = x_p \times P_t^0$$

$$= 0,962 \times 31,8\text{mmHg} = 30,59\text{mmHg}$$

- 2) Berapakah tekanan uap parsial dan tekanan uap total pada suhu 25°C di atas larutan dengan jumlah fraksi mol benzena (C₆H₆) sama dengan jumlah fraksi mol toluena (C₇H₈)? Tekanan uap benzena dan toluena pada suhu 25°C berturut-turut adalah 95,1 mmHg dan 28,4 mmHg.

Jawab :

Jika larutan terdiri atas dua komponen dengan jumlah fraksi mol yang sama, maka :

$$x_{\text{benzena}} + x_{\text{toluena}} = 1$$

$$x_{\text{benzena}} = x_{\text{toluena}} = 0,5$$

Tekanan uap parsial:

$$P_{\text{benzena}} = x_{\text{benzena}} \times P_{\text{benzena}}^0$$

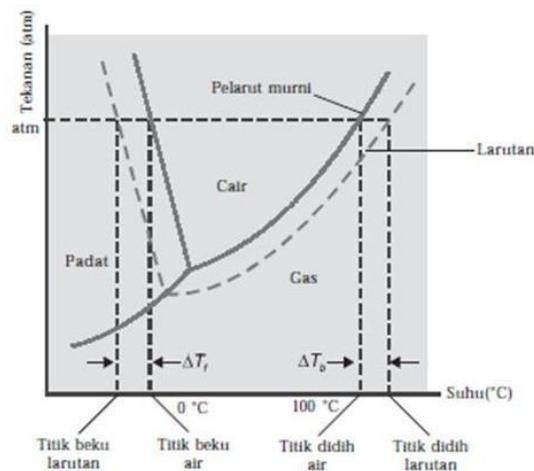
$$= 0,5 \times 95,1\text{mmHg} = 47,6\text{mmHg}$$

Tekanan uap total:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{benzena}} + P_{\text{toluena}}$$

$$= 47,6\text{mmHg} + 14,2\text{mmHg} = 61,8\text{mmHg}$$

3. Kenaikan Titik Didih dan Penurunan Titik Beku



Dari gambar di atas dapat dilihat bahwa : **Adanya zat terlarut pada suatu larutan menyebabkan penurunan tekanan uap yang mengakibatkan terjadinya penurunan garis kesetimbangan antarfase sehingga terjadi kenaikan titik didih dan penurunan titik beku.**

a. **Kenaikan Titik Didih (ΔT_b)**

Titik didih zat cair adalah suhu tetap pada saat zat cair mendidih dimana tekanan uap zat cair sama dengan tekanan uap udara disekitarnya yaitu 1 atm. Dan harus diingat titik didih larutan selalu lebih tinggi dari titik didih pelarut murninya. Hal ini disebabkan adanya partikel-partikel zat terlarut dalam suatu larutan yang menghalangi peristiwa penguapan partikel-partikel pelarut. Perbedaan titik didih larutan dengan titik didih pelarut murni disebut kenaikan titik didih yang dinyatakan sebagai ΔT_b (b berasal dari kata boil yang artinya mendidih, bukan beku).

Titik didih suatu larutan lebih tinggi atau rendah daripada titik didih pelarut, bergantung pada kemudahan zat terlarut itu menguap dibandingkan dengan pelarutnya. Jika zat terlarut tersebut tidak mudah menguap, misalnya larutan gula, larutan tersebut mendidih pada suhu yang lebih tinggi daripada titik didih pelarut air. Sebaliknya, jika zat terlarut itu mudah menguap misalnya etanol, larutan akan mendidih pada suhu di bawah titik didih air.

Hukum sifat koligatif dapat diterapkan dalam meramalkan titik didih larutan yang zat terlarutnya bukan elektrolit dan tidak mudah menguap.

$$\Delta T_b = K_b \times m$$

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0$$

Dengan :

K_b : tetapan kenaikan titik molal dari pelarut (oC/m)

ΔT_b : kenaikan titik didih

T_b : titik didih larutan

T_0^0 : titik didih pelarut murni

Tetapan Kenaikan Titik Didih (K_b) Beberapa Pelarut

Pelarut	Titik Didih ($^{\circ}\text{C}$)	K_b ($^{\circ}\text{C}/\text{m}$)
Aseton	56,2	1,71
Benzena	80,1	2,53
Kamfer	204,0	5,62
Karbon Tetraklorida	76,5	4,95
Sikloheksana	80,7	2,79
Naftalena	217,7	5,80
Fenol	182	3,04
Air	100	0,52

Contoh :

- 1) Hitunglah titik didih larutan yang mengandung 18 gr glukosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. (Ar C = 12 gr/mol; H = 1 gr/mol; O = 16 gr/mol) dalam 250 gr air. (K_b air adalah $0,52 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$)

Jawab :

$$m = \frac{\text{massa zat terlarut}(\text{gr})}{\text{Mr}(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \times \frac{1000}{\text{massa zat pelarut}(\text{gr})}$$

$$m = \frac{18\text{gr}}{180\text{gr}/\text{mol}} \times \frac{1000}{250\text{gr}}$$

$$m = 0,4\text{m}$$

$$\Delta T_b = K_b \times m$$

$$= 0,52^{\circ} \frac{\text{C}}{\text{m}} \times 0,4\text{m}$$

$$= 0,208^{\circ}\text{C}$$

$$\text{titik didih larutan} = 100 + \Delta T_b$$

$$= 100^{\circ}\text{C} + 0,208^{\circ}\text{C} = 100,208^{\circ}\text{C}$$

- 2) Titik didih larutan yang mengandung 1,5 gr gliserin dalam 30 gr air adalah $100,28 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Tentukan massa molekul relatif gliserin. (K_b air = $0,52 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$)

Jawab :

$$\text{titik didih larutan} = 100 + \Delta T_b$$

$$100,28 = 100 + \Delta T_b$$

$$\Delta T_b = 0,28^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_b = K_b \times m$$

$$= K_b \times \frac{\text{massa}}{M_r} \times \frac{1000}{\text{massa air}}$$

$$0,28^\circ\text{C} = 0,52^\circ \frac{\text{C}}{\text{m}} \times \frac{1,5\text{gr}}{M_r} \times \frac{1000}{30\text{gr}}$$

$$M_r = 92,8\text{gr/mol}$$

b. Penurunan Titik Beku (ΔT_f)

Adanya zat terlarut dalam larutan akan mengakibatkan titik beku larutan lebih kecil daripada titik beku pelarutnya. Penurunan titik beku, ΔT_f (f berasal dari kata *freeze*) yang berbanding lurus dengan molaritas.

$$\Delta T_f = K_f \times m$$

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

ΔT_f = Penurunan titik beku

K_f = tetapan penurunan titik beku molal pelarut ($^\circ\text{C}/\text{m}$)

T_f° = titik beku pelarut murni

T_f = titik beku larutan

Tetapan Penurunan Titik Beku (K_f) Beberapa Pelarut

Pelarut	Titik Beku ($^\circ\text{C}$)	K_f ($^\circ\text{C}/\text{m}$)
Aseton	-95,35	2,40
Benzena	5,45	5,12
Kamfer	179,8	39,7
Karbon Tetraklorida	-23	29,8
Sikloheksana	6,5	20,1
Naftalena	80,5	6,94
Fenol	43	7,27
Air	0	1,86

Contoh :

- 1) Berapakan titik beku larutan yang terbuat dari 10 gr urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dalam 100 gr air? (M_r urea = 60 gr/mol; K_f air = 1,86 oC/m)

Jawab :

$$n \text{ urea} = \frac{\text{massa urea}}{M \text{ urea}} = \frac{10\text{gr}}{60 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 0,17 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Molalitas urea} &= \frac{\text{mol urea}}{\text{massa air}} \\ &= \frac{0,17\text{mol}}{0,1\text{kg}} = 1,7\text{m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= K_f \times m \\ &= 1,86^\circ \frac{\text{C}}{\text{m}} \times 0,11\text{m} = 0,20^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Titik beku larutan:

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= T_{f\text{air}} - T_{f\text{larutan}} \\ 0,20^\circ\text{C} &= 0 - T_{f\text{larutan}} \\ T_{f\text{larutan}} &= -0,20^\circ\text{C} \end{aligned}$$

- 2) Hitunglah titik beku suatu larutan yang mengandung 2 gr kloroform, CHCl_3 ($M_r = 119 \text{ gr/mol}$) yang dilarutkan dalam 50 benzena (K_f benzene = 5,12 oC/m; T_f benzene = 5,45 oC/m)

Jawab :

$$m = \frac{\text{massa zat terlarut}(\text{gr})}{M_r(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \times \frac{1000}{\text{massa zat pelarut}(\text{gr})}$$

$$m = \frac{2 \text{ gr}}{119\text{gr/mol}} \times \frac{1000}{50 \text{ gr}}$$

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= K_f \times m \\ &= 5,12^\circ\text{C/m} \times 0,34\text{m} = 1,74^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Titik beku larutan:

$$\Delta T_f = T_{f\text{air}} - T_{f\text{larutan}}$$

$$1,74^\circ\text{C} = 5,45 - T_{f\text{larutan}}$$

$$T_{f\text{larutan}} = 3,71^\circ\text{C}$$

- 3) Larutan yang dibuat dengan melarutkan 5,65 gr suatu senyawa yang tidak diketahui dalam 110 gr benzena (T_f benzena = $5,45^\circ\text{C}$) membeku pada $4,39^\circ\text{C}$. Berapakan massa molar senyawa tersebut?

Jawab :

$$\Delta T_f = T_{f\text{benzena}} - T_{f\text{larutan}}$$

$$\Delta T_f = 5,45^\circ\text{C} - 4,39^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = 1,06^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = K_f \times m$$

$$1,06^\circ\text{C} = 5,12^\circ \frac{\text{C}}{\text{m}} \times m$$

$$m = 0,207\text{m}$$

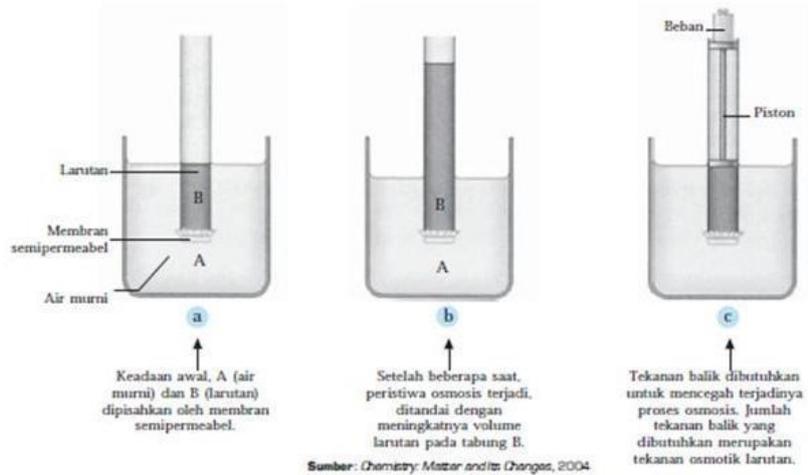
$$m = \frac{\text{massa zat terlarut}(\text{gr})}{\text{Mr}(\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \times \frac{1000}{\text{massa zat pelarut}(\text{gr})}$$

$$0,207\text{m} = \frac{5,65 \text{ gr}}{\text{Mr Benzena}} \times \frac{1000}{110 \text{ ge}}$$

$$m = 258\text{gr/mol}$$

4. Tekanan Osmotik

Osmosis adalah merembesnya partikel-partikel pelarut dari larutan yang lebih encer ke larutan yang lebih pekat melalui suatu membran semipermeabel. Membran semipermeabel hanya melewatkan molekul zat tertentu sementara zat yang lainnya tertahan.



Gambar di atas merupakan peristiwa osmosis. Pada gambar (a), diperlihatkan keadaan awal, kemudian setelah beberapa saat, tinggi air pada tabung naik (gambar (b)) hingga kesetimbangan tercapai. Tekanan balik dibutuhkan untuk mencegah terjadinya proses osmosis (gambar (c)). Jumlah tekanan balik yang dibutuhkan merupakan tekanan osmotik larutan.

Dua larutan yang memiliki tekanan osmotik yang sama disebut *larutan isotonik*. Jika salah satu larutan memiliki tekanan osmotik lebih tinggi dari larutan yang lainnya disebut *hipertonik*. Adapun jika larutan memiliki tekanan osmotik lebih rendah dari larutan yang lainnya, larutan tersebut dinamakan *hipotonik*.

Persamaan Van't Hoff digunakan untuk menghitung tekanan osmotik :

$$\pi = MRT$$

Dengan :

p : tekanan osmotik (atm)

R : tetapan gas (0,082 L atm/mol K)

M : molaritas larutan

T : suhu (Kelvin)

Contoh :

- 1) Berapakah tekanan osmotik pada 25°C dari larutan sukrosa 0,001 M?

Jawab :

$$\pi = MRT$$

$$= 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,082 \text{ L} \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \text{K} \times (25 + 273)\text{K} = 0,024 \text{ atm}$$

- 2) Dalam larutan encer, 0,001 M gula dalam air dipisahkan dari air murni dengan menggunakan membran osmosis. Berapakah tekanan osmotik dalam torr pada suhu 25°C?

Jawab :

$$\pi = MRT$$

$$= 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,082 \text{ L} \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \text{K} \times (25 + 273)\text{K} = 0,024 \text{ atm}$$

$$\pi \text{ dalam torr} = 0,024 \text{ atm} \times \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} = 18,6 \text{ torr}$$

- 3) Suatu larutan dengan volume 100 mL mengandung 0,1222 gr zat non elektrolit terlarut dan memiliki tekanan osmotik 16 torr pada suhu 20°C. Berapakah massa molar zat terlarut tersebut?

Jawab :

$$\pi \text{ dalam atm} = 16 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0,0211 \text{ atm}$$

$$\pi = MRT$$

$$0,0211 \text{ atm} = M \times 0,082 \text{ L} \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \text{K} \times (20 + 273)\text{K}$$

$$M = 8,63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$M = \frac{n}{V} \approx n = M \times V$$

$$= 8,63 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} = 8,63 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Massa molar zat terlarut} = \frac{0,122 \text{ gr}}{8,63 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 1,41 \times 10^{-3} \text{ gr/mol}$$

$$\pi \text{ dalam torr} = 0,024 \text{ atm} \times \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} = 18,6 \text{ torr}$$

$$\pi = MRT$$

$$0,0211 \text{ atm} = M \times 0,082 \text{ L} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ K} \times (20 + 273) \text{ K}$$

$$M = 8,63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$M = \frac{n}{v} \approx n = M \times V$$

$$= 8,63 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} = 8,63 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{Massa molar zat terlarut} = 8,63 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,1 \text{ L} = 8,63 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Osmosis terbalik adalah suatu cara untuk memulihkan pelarut murni dari dalam suatu larutan. Contohnya adalah pemulihan air murni dari limbah industry dan menawarkan air laut (desalinasi).

5. Sifat Koligatif Larutan Elektrolit

Menurut Arrhenius, suatu zat elektrolit yang dilarutkan dalam air akan terurai menjadi ion-ion penyusunnya sehingga jumlah partikel zat pada larutan elektrolit akan lebih banyak dibandingkan dengan larutan nonelektrolit yang konsentrasinya sama. Hal ini menyebabkan sifat koligatif pada larutan elektrolit lebih besar daripada larutan nonelektrolit.

Hubungan sifat koligatif larutan elektrolit dan konsentrasi larutan dirumuskan oleh Van't Hoff, yaitu dengan mengalikan rumus yang ada dengan bilangan faktor Van't Hoff yang merupakan faktor penambahan jumlah partikel dalam larutan elektrolit.

$$i = 1 + (n - 1)\alpha$$

Keterangan :

i : factor yang menunjukkan bagaimana larutan elektrolit dibandingkan dengan larutan nonelektrolit dengan molalitas yang sama. Faktor i inilah yang lebih lanjut disebut **faktor Van't Hoff**.

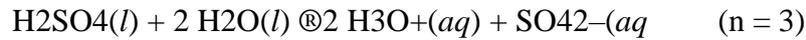
n : jumlah ion dari elektrolit

α : derajat ionisasi elektrolit

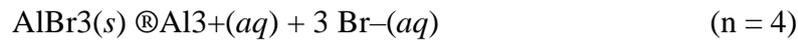
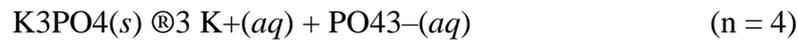
Contoh elektrolit biner:



Contoh elektrolit terner:



Contoh elektrolit kuarterner:



Untuk larutan elektrolit berlaku Hukum Van't Hoff

a. Penurunan Tekanan Uap Jenuh

Rumus penurunan tekanan uap jenuh dengan memakai faktor Van't Hoff hanya berlaku untuk fraksi mol zat terlarutnya saja (zat elektrolit yang mengalami ionisasi), sedangkan pelarut air tidak terionisasi. Oleh karena itu, rumus penurunan tekanan uap jenuh untuk zat elektrolit adalah:

$$\Delta P = x_t P^o \{1 + (n - 1)\alpha\}$$

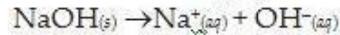
Contoh :

Hitunglah tekanan uap larutan NaOH 0,2 mol dalam 90 gram air jika tekanan uap air pada suhu tertentu adalah 100 mmHg.

Jawab :

$$x_{NaOH} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{mol larutan}}$$

$$= \frac{0,2 \text{ mol}}{0,2 \text{ mol} + \frac{90 \text{ gr}}{18 \text{ gr/mol}}} = 0,038$$



$$\Delta P = x_t P^o \{1 + (n - 1)\alpha\}$$

$$= 0,038 \times 100^\circ\text{C} \{1 + (2 - 1)1\} = 7,6 \text{ mmHg}$$

$$\text{Tekanan uap larutan} = 100 \text{ mmHg} - 7,6 \text{ mmHg} = 92,4 \text{ mmHg}$$

b. Kenaikan Titik Didih dan Penurunan Titik Beku

Seperti halnya penurunan tekanan uap jenuh, rumus untuk kenaikan titik didih dan penurunan titik beku untuk larutan elektrolit juga dikalikan dengan faktor Van't Hoff.

$$\Delta T_b = K_b \times m \times \{1 + (n - 1)\alpha\}$$

$$\Delta T_f = K_f \times m \times \{1 + (n - 1)\alpha\}$$

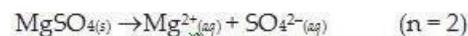
Contoh :

Sebanyak 4,8 gram magnesium sulfat, MgSO_4 ($M_r = 120 \text{ g/mol}$) dilarutkan dalam 250 g air. Larutan ini mendidih pada suhu $100,15^\circ\text{C}$. Jika diketahui K_b air $0,52^\circ\text{C/m}$, K_f air $= 1,8^\circ\text{C/m}$, tentukan:

a. Derajat ionisasi MgSO_4

b. Titik beku larutan

Jawab :



a. $\Delta T_b = T_b \text{ larutan} - T_b \text{ air}$
 $= 100,15^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C} = 0,15^\circ\text{C}$

$$\Delta T_b = K_b \times m \times i$$

$$0,15 = 0,52^\circ\text{C/m} \times \frac{4,8 \text{ gr}}{120 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000 \text{ gr/kg}}{250 \text{ gr}} \times \{1 + (2 - 1)\alpha\}$$

$$\alpha = 0,8$$

b. $\Delta T_f = K_f \times m \times i$

$$= 1,8^\circ\text{C} \times \frac{4,8 \text{ gr}}{120 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} \times \frac{1000 \frac{\text{gr}}{\text{kg}}}{250 \text{ gr}} \times \{1 + (2 - 1)0,8\} = 0,52^\circ\text{C}$$

$$T_f \text{ larutan} = T_f \text{ air} - \Delta T_f$$

$$= 0^\circ\text{C} - 0,52^\circ\text{C} = -0,52^\circ\text{C}$$

c. Tekanan Osmotik

Tekanan osmotik untuk larutan elektrolit diturunkan dengan mengalikan faktor van't Hoff.

$$\pi = MRT\{1 + (n - 1)\alpha\}$$

Contoh :

Sebanyak 5,85 gram NaCl ($M_r = 58,5$ g/mol) dilarutkan dalam air sampai volume 500 mL. Hitunglah tekanan osmotik larutan yang terbentuk jika diukur pada suhu 27°C dan $R = 0,082$ L atm/mol K.

Jawab:

$$\begin{aligned} \text{NaCl} : n = 2 \text{ dan } \alpha = 1 \\ \pi &= MRT\{1 + (n - 1)\alpha\} \\ &= \frac{5,85 \text{ gr}}{58,5 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000}{1000} \times 0,082 \text{ L} \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \text{K} \times 300 \text{ K} \times \{1 + (2 - 1)\alpha\} = 9,84 \text{ atm} \end{aligned}$$

Sebanyak 38 g elektrolit biner ($M_r = 95$ g/mol) dilarutkan dalam air sampai dengan volume 1 L pada suhu 27°C dan memiliki tekanan osmotik 10 atm. Hitunglah derajat ionisasi elektrolit biner tersebut.

Jawab :

$$\begin{aligned} \pi &= MRT\{1 + (n - 1)\alpha\} \\ 10 &= \frac{38 \text{ gr}}{95 \text{ gr/mol}} \times \frac{1000}{1000} \times 0,082 \text{ L} \frac{\text{atm}}{\text{mol}} \text{K} \times 300 \text{ K} \times \{1 + (2 - 1)\alpha\} \\ \alpha &= 0,016 \end{aligned}$$

BAB VI

Analisi Kation Golong I, II, dan III

A. Pembahasan

Kation merupakan ion yang bermuatan positif, yang kehilangan satu atau lebih elektron. Kation dikelompokkan dalam beberapa golongan yang tujuannya untuk menganalisis kualitatif sistematis. Kation digolongkan dengan berdasarkan sifat-sifat kation terhadap beberapa reagensia. Reagensia golongan biasanya digunakan untuk klasifikasi kation seperti asam klorida, hidrogen sulfida, ammonium sulfida, dan ammonium karbonat. Klasifikasi ini untuk melihat kemampuan suatu kation untuk bereaksi dengan reagensia-reagensia dengan membentuk suatu endapan atau tidak. Untuk mengetahui akan hal itu maka terjadilah percampuran-percampuran kation, yang dimana campuran ini memerlukan pemisahan secara sistematis dalam golongan, kemudian diikuti pemisahan golongan kedalam sub golongan dan komponen-komponennya. Pemisahan dalam golongan didasarkan atas perbedaan sifat kimianya dengan cara menambahkan pereaksi yang dapat mengendapkan ion tertentu dan memisahkannya dari ion-ion lainnya.

Pada saat menganalisis kuantitatif terdapat tiga tahapan, yaitu;

a. Analisis Pendahuluan:

Pengamatan sifat fisik fisika, yaitu; warna, bau, bentuk, dan tes kelarutan dalam air.

b. Tes Nyala:

Beberapa logam mempunyai warna nyala tertentu bila dipanaskan dalam bunsen dengan menggunakan kawat Ni-Cr

Tabel Warna Nyala

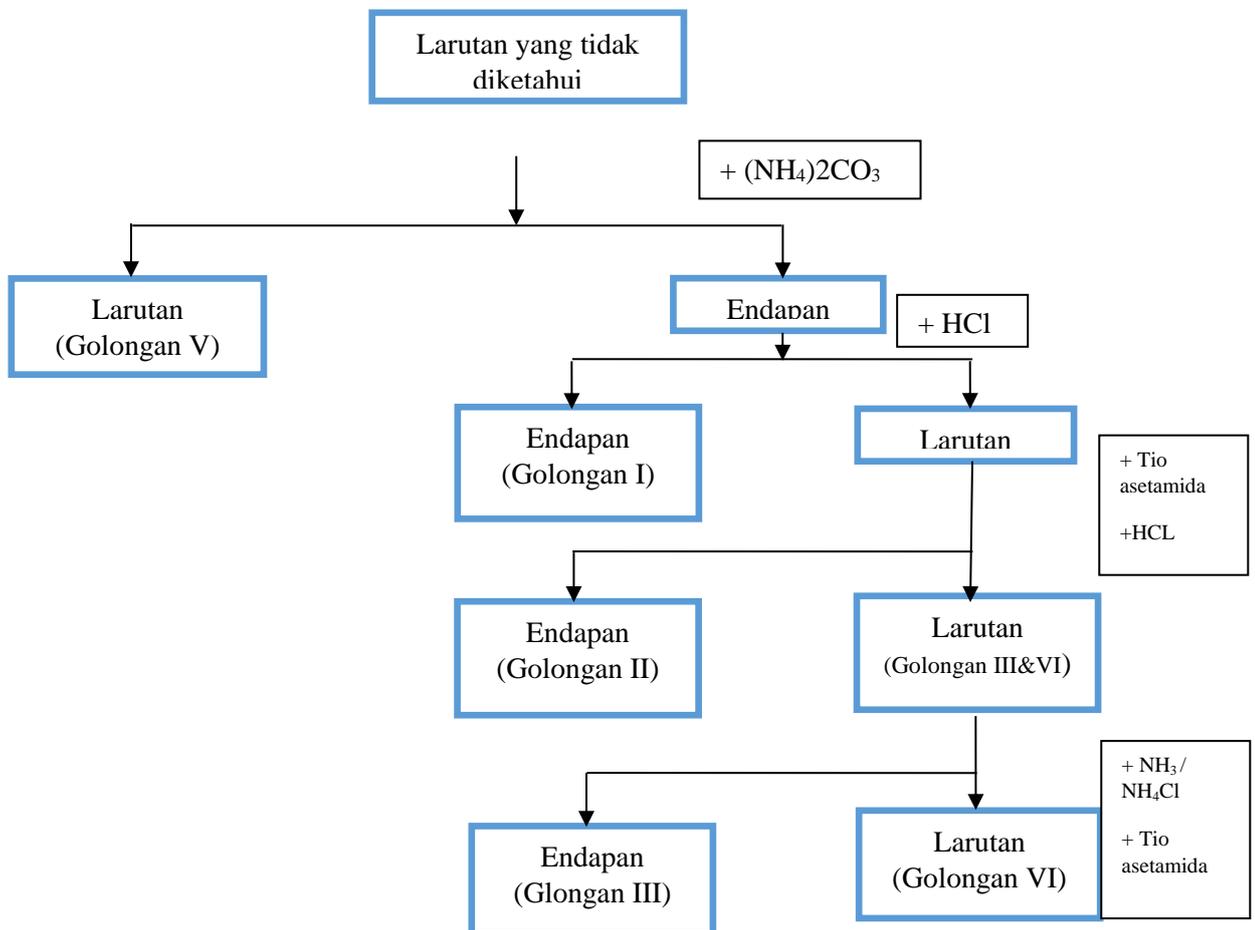
Logam-logam	Warna Nyala
Na	Kuning
K	Lembayung (kaca kobalt)
Li	Merah Padam
Ca	Merah Kuning

Sr	Kuning Hijau
Cu + logam boraks	Hijau
Pb, As, Sb, Bi	Biru Muda

c. Penentuan Golongan Kation

Setiap kation yang ada dalam golongan tersebut mengidentifikasi keberadaannya, dalam hal ini terdapat lima golongan.

1. Sistematika Pemisahan Golongan Untuk Kation



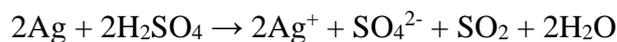
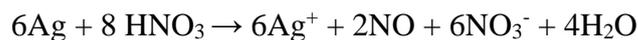
2. Klasifikasi Kation

a. Golongan I

Ion-ion golongan ini antara lain; Ag (Perak), Hg(Merkurium(I) atau Raksa), dan Pb(Timbel). Kation golongan satu membentuk klorida yang tidak larut dalam air, tetapi timbel klorida sedikit larut dalam air sehingga tidak mengendap dengan sempurna bila ditambahkan asam klorida encer maka timbel yang tersisa akan diendapkan secara kuantitatif dengan hidrogen sulfida dalam suasana asam bersama kation golongan dua.

1) Perak (Ag)

Merupakan logam berwarna putih, mempunyai rapatannya 10,5g/ml dan melebur pada suhu 960,5°C. Perak tidak dapat larut pada asam klorida, asam sulfat encer (1M) atau asam nitrat encer (2M). Larutan asam nitrat yang lebih pekat panasnya, perak melarut:



Reaksi-reaksi ion perak:

a) Asam klorida encer (Klorida yang larut):

Endapan putih perak klorida.

b) Hidrogen sulfida (Gas atau larutan air jenuh) dalam suasana netral atau asam:

Endapan hitam perak sulfida

c) Larutan amonia:

Endapan coklat perak oksida

d) Natrium hidroksida:

Endapan coklat perak oksida

e) Merkuri(I) atau Raksa (Hg)

Merupakan logam cair berwarna putih keperakan, pada suhu biasa rapatannya 13,534 g/ml pada suhu 25°C. Merkuri mudah bereaksi dengan asam nitrat, tetapi tidak dipengaruhi oleh asam klorida atau asam sulfat encer (2M). Reaksi-reaksi dari ion merkuri (I):

f) Asam klorida encer atau klorida yang larut:

Endapan putih merkuri (I) klorida (kalomel)

g) Hidrogen sulfida dalam suasana netral atau asam encer:

Endapan hitam yang merupakan campuran dari merkuri (II) sulfida dan logam merkuri

h) Larutan ammonia:

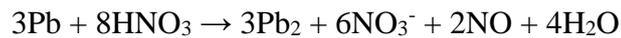
Endapan hitam yang merupakan campuran logam merkuri dan merkuri (II) amidonitrat basa

i) Natrium hidroksida:

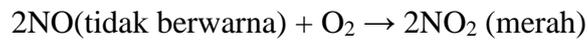
Endapan hitam merkuri (I) oksida

j) Timbel (Pb)

Merupakan logam berwarna abu-abu kebiruan dengan rapatan sebesar 11,48 g/ml pada suhu kamr. Timbel mudah larut dalam asam nitrat dengan tingkat kepekatan sedang dan terbentuknya nitrogen oksida:



Gas nitrogen (II) oksida yang tidak berwarna, bila tercampur dengan udara akan teroksidasi menjadi nitrogen dioksida berwarna merah:



Dengan asam nitrat pekat dapat terbentuk lapisan pelindung berupa timbel nitrat pada permukaan logam yang mencegah pelarutan lebih lanjut.

Reaksi-reaksi dari ion timbel:

a) Asam klorida encer

b) Hidrogen sulfida dalam suasana netral atau asam encer:

Endapan hitam timbel sulfida

c) Larutan ammonia

d) Natrium hidroksida

2) Reaksi-reaksi kation golongan I

Pereaksi	Ag ⁺	Hg ⁺	Pb ²⁺
HCL + NH ₃ + air panas	Putih, AgCl ₂ ↓	Putih, Hg ₂ Cl ₂ ↓ Hitam, Hg ↓+	Putih, PbCl ₂ ↓

↓

	Larut, [Ag(NH ₃) ₂] ²⁺ Tidak ada perubahan	HgNH ₂ Tidak ada perubahan	Tidak ada perubahan larutan
H ₂ S(+HCL)+cc. NHO ₃ .Didihkan NH ₃ sedikit + berlebih	Hitam, Ag ₂ S↓ Larut, Ag ⁺ Coklat, Ag ₂ O↓ Larut, [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Hitam, Hg↓+ HgS↓ Putih, Hg ₂ (NO ₃) ₂ S↓ Hitam, Hg + HgO, HgNH ₂ NO ₃ ↓ Tidak ada perubahan	Hitam, PbS↓ Putih, PbSO ₄ Putih, Pb(OH) ₂ ↓ Tidak ada perubahan
NaOH, sedikit berlebih	↓ Coklat, Ag ₂ O Tidak ada perubahan	Hitam, Hg + HgO ₂ . ↓ HgNH ₂ NO ₃ Tidak ada perubahan	↓ Putih, Pb(OH) ₂ Larut, [Pb(OH) ₄] ²⁻
KI sedikit + berlebih	↓ Kuning HgI Tidak ada perubahan	↓ Hijau HgI ↓ Abu-abu Hg+[HgI ₄] ²⁻	↓ Kuning PbI ₂ Tidak ada perubahan
K ₂ CrO ₄ +NH ₃	↓ Merah Ag ₂ CrO ₄ Larut, [Ag(NH ₃) ⁺	↓ Merah Hg ₂ CrO ₄ ↓ Hitam Hg+HgNH ₂ NO ₃ ↓	↓ Kuning PbCrO ₄ Tidak ada perubahan
KCN, sedikit + berlebih	↓ Putih AgCN Larut, [Ag(CN) ₂] ⁻	↓ Hitam Hg + Hg(CN) ₂ Tidak ada perubahan	↓ Putih Pb(CN) ₂ Tidak ada perubahan
Na ₂ CO ₃ + mendidih	↓ Putih kekuningan ↓ Ag ₂ CO ₃ Coklat Ag ₂ O	↓ Putih kekuningan Hg ₂ CO ₃ ↓ Hitam Hg + ↓ HgO	↓ Putih PbO, PbCO ₃ Tidak ada perubahan
Na ₂ HPO ₄	↓ Kuning Ag ₃ PO ₄	↓ Putih Hg ₂ HPO ₄	↓ Putih Pb ₃ (PO ₄) ₂
Reaksi spesifik	p-dimetilamino- benzilidena	Difenil karbazida Warna ungu	Benzidina (+Br ₂)

	rodamina (+HNO ₃) Warna lembayung		Warna biru
--	---	--	------------

b. Golongan II

Kation golongan dua tidak dapat bereaksi dengan asam klorida, tetapi dapat membentuk endapan dengan hydrogen sulfide dalam suasana asam mineral encer. Ion-ion golongan ini antara lain; Hg (Merkurium(II)), Bi (Bismut(III)), Cu (Tembaga(II)), Cd (Kadmium(II)), As (Arsenik(III) dan (V)), (Stibium(III) dan (V)), (Timah(II) dan(IV))

a. Merkuriium II (Hg)

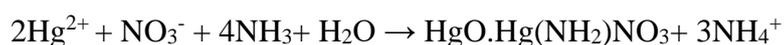
Reaksi ion merkuriim (II):

1) Hidrogen sulfida :

Endapan putih merkuriium klorosulfida terbentuk karena adanya asam klorida encer, bila ditambahkan hydrogen sulfida lebih lanjut maka akan terbentuk endapan hitam merkuriium sulfida

2) Larutan ammonia :

Endapan putih dengan komposisi tercampur, dasarnya dari merkuriium oksida dan merkuriium amidonitrat



a) Natrium hidroksida bila ditambahkan dalam jumlah sedikit:

Endapan merah kecoklatan dengan komposisi berbeda-beda, jika ditambahkan dalam jumlah stoikiometri, endapan akan berubah menjadi kuning ketika terbentuk merkuriium oksida

$$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$$

b) Kalium sianida (racun) : Tidak terdapat perubahan apapun dalam larutan encer

c) Lembaran atau mata uang tembaga mereduksi ion merkuriium (II) menjadi logam: $\text{Cu} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Hg}$

c. Bismut (Bi)

Merupakan logam putih kemerahan, kristali, getas, dan mempunyai titik lebur 271,5°C. Tidak larut dalam asam klorida namun

dapat larut pada asam pengoksidasi seperti asam nitrat pekat, asam sulfat pekat.

Reaksi-reaksi ion bismut:

- 1) Hidrogen sulfida: Endapan hitam bismuth sulfida
- 2) Larutan ammonia: Garam basa putih dengan berbagai komposisi
- 3) Natrium hidroksida: Endapan putih bismuth hidroksida
- 4) Kalium sianida (racun): Endapan putih, bismuth hidroksida

Reaksi ini adalah reaksi hidrolisis: $\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CN}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{HCN}$

a) Tembaga (Cu)

Merupakan logam berwarna merah muda, lunak, dapat ditempa, dan liat. Mempunyai titik lebur 1038°C . Tidak dapat larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer, tetapi dapat sedikit larutan dengan adanya oksigen.

Reaksi-reaksi ion tembaga:

- i. Hidrogen sulfide (gas atau larutan air jenuh): Endapan hitam, tembaga sulfide.
- ii. Larutan ammonia bila ditambahkan dalam jumlah yang sangat sedikit: Endapan biru suatu garam basa (tembaga sulfat basa).
- iii. Natrium hidroksida dalam larutan dingin: Endapan biru, tembaga hidroksida.
- iv. Kalium iodide: Mengendapkan tembaga iodide putih, tetapi larutannya berwarna coklat tua karena terbentuknya ion-ion tri-iodida (iod).
- v. Kalium sianida (racun): Endapan kuning, tembaga sianida apa bila ditambahkan dengan sedikit sekali.

b) Kadmium (Cd)

Merupakan logam putih keperakan yang dapat ditempa dan diliat, mempunyai titik lebur 321°C dan dapat melarutkan dengan lambat dalam asam encer dengan melepaskan hydrogen. $\text{Cd} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2$

Reaksi-reaksi ion kadium:

- i. Hidrogen sulfide (gas atau larutan air jemu): Endapan kuning, kadmium sulfide.
- ii. Larutan ammonia bila ditambahkan tetes demi tetes: Endapan putih, kadmium hidroksida
- iii. Natrium hidroksida: Endapan putih kadmium hidroksida
- iv. Kalium sianida (racun): Endapan putih, cadmium sianida
- v. Kalium tiosianat: Tidak membentuk endapan
- vi. Kalium iodide: Tidak membentuk endapan

c) Arsenik III (As)

Merupakan zat padat berwarna abu-abu seperti baja, getas, dan berkilap seperti logam. Arsenik bersublimasi dengan mengeluarkan bau seperti bawang putih apa bila dipanaskan.

Reaksi-reaksi ion arsenik (III)

- i. Hidrogen sulfida: Endapan kuning, arsenic sulfida
- ii. Perak nitrat: Endapan kuning perak arsenit dalam larutan netral
- iii. Larutan tembaga sulfat: Endapan hijau, tembaga arsenit
- iv. Kalium tri-iodida (larutan iod dalam kalium iodida): Mengoksidasi ion arsenit sambl kehilangan warna nya

d) Arsenik V (As)

Reaksi-reaksi ion arsenat:

- i. Hidrogen sulfide: Tidak terjadi endapan segera dengan adanya asam kloridan encer.
- ii. Larutan perak nitrat: Endapan merah kecoklatan, perak arsenat $Ag_3 AsO_4$ dari larutan netral. Larut dalam ammonia tetapi tidak larut dalam asam asetat

Uji-uji khusus arsenic yang berjumlah sedikit:

- i. Mersh
 - ii. Gutzeit
 - iii. Fleitzmann
 - iv. Reinsch
 - v. Kering
- e) Stibium (Sb)

Merupakan logam putih keperakan mengkilap yang memiliki titik lebur 630°C. Stibium tidak dapat larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer, senyawa stibium (V) mengandung ion antimonat SbO_4^{3-} , cirri-ciri khasnya serupa dengan senyawa-senyawa arsenik. Timah (Sn).

b. Reaksi-reaksi kation golongan IIA

Pereaks	Hg^{2+}	Sn^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
i					
H_2S	↓ Putih $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ↓ Hitam HgS	Coklat ↓ SnS larut	↓ Hitam Bi_2Se^3	↓ Hitam CuS	↓ Kuning CdS
NH_3 , sedikit	↓ Putih $\text{HgO.Hg}(\text{NH})_2\text{N}$ O_3		↓ $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}$ 3	↓ Biru $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuS}$ O_4	↓ Putih $\text{Cd}(\text{OH})^2$
NaOH , sedikit + berlebi h	↓ Merah kecoklatan Larut	Putih ↓ $\text{Sn}(\text{OH})$ 2	↓ Putih $\text{Bi}(\text{OH})^3$ Sedikit larut	↓ Biru $\text{Cu}(\text{OH})^2$ Tidak larut	↓ Putih $\text{Cd}(\text{OH})^2$ Tidak larut
KI + berlebi h	↓ Merah HgI^2 larut		↓ Putih $\text{Bi}(\text{OH})^3$ sedikit larut	Putih, CuI^2	

KCN + berlebi h	Tidak perubahan ada		↓ Putih larut, (BrI) ²⁻	Kuning, Cu(CN) ² larut	↓ Putih Cd(CN) ² Larut [Cd(CN) ₄] ²⁻
SnCl ₂ + berlebi h	↓ Putih ↓ Hitam Hg	↓ HgCl ₂			
Air			↓ Putih BrO(NO) ²		
Reaksi spesifik	Uji koblat(II) Tiosianat → biru tua	Kalium iodida → endapa n merah jingga	Asam tionat → Hitam		Dinitro-P depensi ↓ Warbadid a (0,1%) dari coklat berubah menjadi kehjauan
Uji nyala		Biru abu-abu			Hijau kebiruan

c. Reaksi-reaksi kation golongan II B

Pereaksi	As ³⁺	As ⁵⁺	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺	Sn ⁴⁺
H ₂ S + HCl pelarut, didihkan	Suasana asam kuning (As ₂ S ₃) tidak larut	Kuning As ₂ S ₅ Tidak larut	Merah jingga Sb ₂ S ₃ Larut	Coklat Sb ₅ S ₂ larut	Kuning SnS ₂ Larut

AgNO ₃ + HNO ₃ /NH ₄ OH	Kuning Ag ₃ AsO ₃ , larut [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Merah coklat AgAsO ₄ Larut			
SbCl ₂	+ 2ml HCl pekat 0,5 mL S ₂ C ₂ Coklat tua				
NH ₄ -molibolat		Kristalin putih MgNH ₄ SO ₄			
KI		+ HCl pekat, ungu, I ₂ + CCl ₄ gelatin, kuning muda	Merah, (SbI) ³⁻		
Air			Putih, SbOCl	Putih, SbO ₄	
NaOH/NH ₄ OH			Putih, SbO ₃	Putih, Sb(OH) ₂	Putih, Sn(OH) ₄
Zink			↓ Hitam Sb	↓ Hitam Sb	Mereduksi ion Sn ⁴⁺ menjadi Sn ²⁺
HgCl ₂ , sedikit berlebih				Putih, HgCl ₂	Tidak ada endapan

				Abu-abu	
Reaksi spesifik	↓ Kuning muda	Barutan utanil asetat ↓: Kuning muda	Reagensia rodamin-B warna biru	Reagensia rodamin-B	

d. Golongan III

Kation golongan tiga tidak bereaksi dengan asam klorida encer atau dengan hydrogen sulfide dalam suasana asam mineral encer. Kation ini membentuk endapan dengan ammonium sulfide dalam suasana netral atau amonikal. Ion-ion golongan ini antara lain; Fe (Besi(II)) dan (III)), Al (Aluminium), Cr (Kromium(II)), Co (Koblat(II)), Nikel, Mn (Mangan(II)), dan Zn (Zink):

a. Besi II dan III (Fe)

Merupakan logam berwarna putih perak. Memiliki titik lebur 1535°C. Biasanya besi mengandung sejumlah kecil karbida, silisida, fosfida, an sulfide dari besi, sedikit demi sedikit

b. Alumunium (Al)

Merupakan logam putih, melebur pada suhu 656°C. Dapat teroksidasi pada permukaannya apabila terkena udara, oksida ini bertujuan untuk melindungi objek. Asam klorida encer dapat melarutkan logam ini dengan mudah

c. Kromium III dan VI (Cr)

Merupakan logam kristalin berwarna putih, memiliki titik lebur 1765°C dan dapat larut dalam asam klorida encer maupun pekat

d. Koblat (Co)

Merupakan logam berwarna abu-abu seperti baja, bersifat sedikit magnetis. Bisa melebur pada suhu 1490°C dan dapat larut dalam asam-asam mineral encer

e. Nikel

Merupakan logam berwarna putih perak, mempunyai sifat material yang keras dan kukuh. Dapat melebur pada suhu 1455°C dan sedikit magnetis

f. Mangan II dan VII (Mn)

Merupakan logam berwarna putih abu-abu seperti besi tuang, melebur pada suhu 1250°C. Dapat bereaksi dengan air hangat membentuk mangan II hidroksida hidrogen

g. Zink (Zn)

Merupakan logam berwarna kebiruan dapat dilihat pada suhu 110°-150°C, dan mempunyai titik lebur 410°C serta titik didih 906°C

1) Reaksi-reaksi kation golongan III A

Pereaksi	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺ atau Cr ⁴⁺
NaOH, tanpa O ₂ + berlebih + H ₂ O ₂	Endapan putih, Fe(OH) ₂ , tidak larut, coklat keemasan Fe(OH) ₃	Endapan coklat kemerahan, Fe(OH) ₂ Tidak larut	Endapan putih, Al(OH) ₃ Larut	Endapan abu-abu, hijau, biru Gelatin, Cr(OH) ₂ larut endapan kuning
NH ₃ + berlebih	Endapan putih, Fe(OH) ₂ Tidak larut	Endapan coklat merah, Fe(OH) ₂ Tidak larut	Endapan putih, Al(OH) ₃ Sedikit larut	Endapan abu-abu, hijau, biru Gelatin Cr(OH) ₂
H ₂ S + CH ₃ OONa	Tidak ada perubahan,	Endapan putih susu, S		

	endapan hitam, FeS			
$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{O}_2 + \text{HCL}$	Endapan hitam, FeS Endapan coklat $\text{Fe}_2\text{O}(\text{So}_4)_2$	Endapan hitam, FeS, larut warna putih	Endapan putih, $\text{Al}(\text{OH})_3$	Endapan abu-abu, hijau, biru Gelatin, $\text{Cr}(\text{OH})_2$
KCN + berlebihan	Endapan kekuningan, $\text{Fe}(\text{CN})_2$	Endapan coklat kemerahan, $\text{Fe}(\text{CN})_2$ larut		
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tanpa O_2	Endapan putih $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ Biru muda	Endapan coklat kemerahan, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NaOH}$ endapan merah		
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2$	Endapan biru tua	Warna coklat, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Endapan biru prusia		
$(\text{NH}_4)_2\text{CNS}$	Tidak ada perubahan	Warna merah tua		
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$		Endapan putih kekuningan FePO_4	Endapan putih, AlPO_4 larut	Endapan hijau, CrPO_4

CH ₃ COON + encerkan dan panaskan + berlebih dan panaskan		Warna coklat kemerahan, Endapan coklat kemerahan	Tidak ada perubahan	Tidak ada perubahan
Na ₂ CO ₃ + berlebih			Endapan putih, Al(OH) ₃ , larut	Endapan abu-abu, hijau, biru gelatin Cr(OH) ₂

2) Reaksi-reaksi kation golongan III B

Pereaksi	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺ atau Mn ⁷⁺	Zn ²⁺
Naoh + berlebih + H ₂ O ₂	Endapan basa biru, Co(OH)NO ₃ tidak larut, endapan hitam keoklatan, Co(OH) ₃	Endapan hijau, Ni(OH) ₂ Tidak larut	Endapan putih, Mn(OH) ₂ Larut, endapan coklat, Mn(OH) ₂	Endapan putih gelatin, Zn(OH) ₂ Larut
NH ₃ + berlebih	Endapan basa biru, Co(OH)NO ₃ larut	Endapan hijau, Ni(OH) ₂ larut	Endapan putih, Mn(OH) ₂ Larut	Endapan putih, Zn(OH) ₂ Larut

(NH ₄) ₂ S + HNO ₃ + HCL + berlebih + CHOOH	Endapan hitam, CoS, larut endapan putih, S	Endapan hitam, NiS Lar.Koloid coklat tua	Endapan merah jambu, MnS Larut	Endapan putih, ZnS Tidak larut
KCN + berlebih	Endapan coklat kemerahan, Co(CN ₂), larut	Endapan hijau, Ni(CN ₂) larut		
K ₄ [Fe(CN) ₆] ₂ + NH ₄				Endapan putih, K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ larut
Na ₂ HPO ₄ + NH ₄			Endapan merah jambu, Mb(NH ₄)PO ₄	Endapan putih, Zn(PO ₄) ₂ larut
KNO	Endapan kuning, K ₃ [Co(NO ₂) ₆]			

BAB VII

ANALISIS ANION GOLONGAN SULFAT, KLOORIDA, DAN NITRAT

A. Pembahasan

1. Pengertian Analisis Kualitatif Anion

Analisa kualitatif mempunyai arti mendeteksi keberadaan suatu unsur kimia dalam cuplikan yang tidak diketahui. Analisa kualitatif merupakan salah satu cara yang paling efektif untuk mempelajari kimi dan unsur-unsur serta ion-ionnya dalam larutan. Dalam metode analisis kualitatif kita menggunakan beberapa pereaksi golongan dan pereaksi spesifik, kedua pereaksi ini dilakukan untuk mengetahui jenis anion suatu larutan (G. Svehla : 1990).

Reaksi identifikasi yang lebih sederhana dikenal sebagai reaksi spesifik untuk golongan tertentu. Reaksi golongan untuk anion golongan III adalah AgNO_3 yang hasilnya adalah endapan coklat merah bata (Ismail Besari : 1982).

Anion kompleks halida seperti anion kompleks berbasa banyak seperti oksalat misalnya $(\text{CO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-}$ dan anion oksa dari oksigen (Ismail Besari : 1982).

Klorat, Bromat dan iodat merupakan ion yang bipiramidal yang terutama dijumpai pada garam lokal alkali. Anion oksida logam transisi jarang digunakan, yang paling dikenal adalah kalium permanganat (KMnO_4) dan kromat (CrO_4) atau dikenal sebagai pengoksida (Ismail Besari : 1982).

Kimia analisis dapat dibagi dalam 2 bidang, yaitu analisis kualitatif dan analisis kuantitatif. Analisis kualitatif membahas tentang identifikasi zat-zat. Urusannya adalah unsur atau senyawa apa yang terdapat dalam suatu sampel. Sedangkan analisis kuantitatif berurusan dengan penetapan banyaknya satu zat tertentu yang ada dalam sampel (A.L. Underwood : 1993).

1) Analisa kualitatif

Analisa kualitatif merupakan suatu proses dalam mendeteksi keberadaan suatu unsur kimia dalam cuplikan yang tidak diketahui. Analisa kualitatif merupakan salah satu cara yang paling efektif untuk

mempelajari kimia dan unsur-unsur serta ion-ionnya dalam larutan. Dalam metode analisis kualitatif kita menggunakan beberapa pereaksi diantaranya pereaksi selektif, sensitif, dan pereaksi spesifik. Pereaksi-pereaksi ini dilakukan untuk mengetahui jenis anion / kation suatu larutan. Analisa kualitatif dilakukan untuk mengetahui jenis unsur atau ion yang terdapat dalam suatu sampel.

2) Analisa kuantitatif

Adalah penyelidikan kimia mengenai kadar unsur atau ion yang terdapat dalam suatu zat tunggal atau campuran. Terdapat dua langkah utama dalam analisis adalah identifikasi dan estimasi komponen-komponen suatu senyawa. Langkah identifikasi ini dikenal sebagai analisis kualitatif sedangkan estimasinya adalah analisis kuantitatif.

Untuk kali ini yang akan dibahas adalah spesifikasi dari analisa kualitatif. Analisa kualitatif itu sendiri terbagi lagi menjadi dua bagian, yaitu analisa kualitatif anion dan analisa kualitatif kation. Suatu senyawa dapat diuraikan menjadi anion dan kation. Analisa anion bertujuan untuk menganalisa adanya ion dalam sampel. Analisa anion dapat juga digunakan dalam berbagai bidang kehidupan, seperti dalam pemeriksaan darah, urin, dan sebagainya.

- Analisa kualitatif anion

Analisa anion adalah analisa yang bertujuan untuk menganalisa adanya ion dalam sampel. Sedangkan analisa kualitatif dilakukan untuk mengetahui jenis unsur atau ion yang terdapat dalam suatu sampel. Jadi, analisa anion secara kualitatif merupakan analisa yang dilakukan untuk mengetahui adanya anion serta jenis anion apa saja yang terdapat dalam suatu sampel.

- Analisa kualitatif kation

Analisa kation adalah analisa yang bertujuan untuk menganalisa adanya ion dalam sampel. Sedangkan analisa kualitatif dilakukan untuk mengetahui jenis unsur atau ion yang terdapat dalam suatu sampel. Jadi, analisa kation secara kualitatif merupakan analisa

yang dilakukan untuk mengetahui adanya kation serta jenis kation apa saja yang terdapat dalam suatu sampel.

1.1 Macam-macam kelompok anion

Untuk anion dikelompokkan ke dalam beberapa kelas, diantaranya:

- Anion sederhana seperti : O^{2-} , F^- , atau CN^- .
- Anion okso diskret seperti : NO_3^- , SO_4^{2-} .
- Anion polimer okso seperti : silikat, borat, atau posfat yang terkondensasi.
- Anion kompleks halida seperti : TaF_6 dan kompleks anion yang berbasa banyak seperti oksalat.

Analisis kualitatif menggunakan dua macam uji, yaitu reaksi kering dan reaksi basah. Reaksi kering dapat digunakan pada zat padat dan reaksi basah untuk zat dalam larutan. Kebanyakan reaksi kering yang diuraikan digunakan untuk analisis semimikro dengan hanya modifikasi kecil. Dengan memperhatikan daftar kelarutan berbagai garam dalam air dan pelarut yang lain, jenis anion yang terdapat dalam larutan bisa diperkirakan. Misalnya garam sulfida tidak larut dalam asam, garam karbonat tidak larut dalam sulfida.

Untuk mendeteksi anion tidak diperlukan metode sistematis seperti pada kation. Anion dapat dipisahkan dalam golongan-golongan utama, bergantung pada kelarutan garam peraknya, garam kalsium atau bariumnya dan garam zinknya. Namun, ini hanya dianggap berguna untuk memberi indikasi dari keterbatasan pada metode ini.

2. Identifikasi Analisis Anion

Proses-proses yang dipakai dapat dibagi kedalam proses yang melibatkan identifikasi produk-produk yang mudah menguap, dan proses yang bergantung pada reaksi-reaksi dalam larutan. Secara kasar, reagensia atau pereaksi yang dapat dipakai adalah :

- Zat kimia kualitas teknis

- Reagensia C.P, seringkali jauh lebih murni daripada reagensia U.S.P
- Reagensia U.S.P yaitu memenuhi persyaratan kemurnian yang ditetapkan oleh United States Pharmacopoeia.
- Zat kimia bermutu reagensia (reagent-grade) memenuhi spesifikasi yang ditetapkan oleh Komite Reagensia Analitis dari Masyarakat Kimia Amerika Serikat.

Pengujian anion dalam larutan hendaknya dilakukan menurut urutan

- Uji sulfat
- Uji untuk zat pereduksi
- Uji untuk zat pengoksidasi
- Uji dengan larutan perak nitrat
- Uji dengan larutan Kalsium klorida
- Uji dengan larutan besi (III) klorida

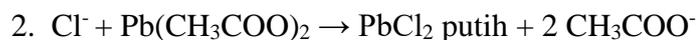
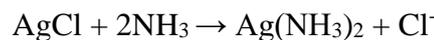
Untuk keperluan sampel didihkan dengan larutan Na_2CO_3 jenuh, praktis semua ion logam mengendap sebagai karbonat, dan filtrat atau ekstrak soda dipakai untuk pengujian anion.

- Kelompok nitrat
- Kelompok sulfat
- Kelompok halogenida
- Kelompok lain

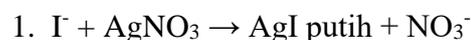
1.2 Reaksi Anion

1. Anion golongan A

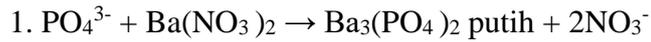
- Cl^-



- I^-

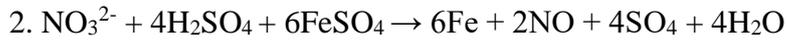
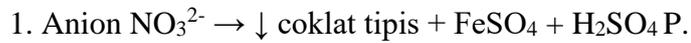


2. $2I^- + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbI_2 + 2CH_3COO^-$
- SCN^-
 1. $SCN^- + AgNO_3 \rightarrow AgSCN \text{ putih} + NO_3^-$
 2. $SCN^- + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb(SCN)_2 \text{ putih} + 2CH_3COO^-$
 3. $SCN^- + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb(SCN)_2 \text{ putih} + 2CH_3COO^-$
2. Golongan B
- S^{2-}
 1. $S^{2-} + AgNO_3 \rightarrow Ag_2S \downarrow \text{hitam} + 2NO_3^-$
 2. $S^{2-} + FeCl_3 \rightarrow FeS \text{ hitam} + HNO_3$
 3. $S^{2-} + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbSO_4 \text{ hitam} + 2CH_3COO^-$
3. Golongan C
- CH_3COO^-
 1. $CH_3COO^- + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + SO_4^{2-}$
 2. $CH_3COO^- + 3FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow (CH_3COO)_6 + 2HCl + 4H_2O$
4. Golongan D
- SO_3^{2-}
 1. $SO_3^{2-} + AgNO_3 \rightarrow Ag_2SO_3 \text{ putih} + 2NO_3^-$
 $Ag_2SO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + H_2SO_4$
 2. $SO_3^{2-} + Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_3 \text{ putih} + 2NO_3^-$
 $BaSO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + H_2SO_3$
 3. $SO_3^{2-} + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbSO_3 \text{ putih} + 2CH_3COO^-$
 $PbSO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2SO_3$
 - CO_3^{2-}
 1. $CO_3^{2-} + AgNO_3 \rightarrow Ag_2CO_3 \text{ putih} + 2NO_3^-$
 $Ag_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + H_2CO_3$
 2. $CO_3^{2-} + Mg(SO_4)_2 \rightarrow MgCO_3 \text{ putih} + 2SO_4^{2-}$
5. Golongan E
- $S_2O_3^{2-}$
 1. $S_2O_3^{2-} + FeCl_3 \rightarrow Fe(S_2O_3)_3 + 2Cl^-$
 2. $Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS_2O_3 \text{ putih} + 2CH_3COO^-$
6. Golongan F
- PO_4^{3-}



7. Golongan G

- NO_3^{2-}



3. Analisis Anion

Analisis anion tidak jauh berbeda dengan analisis kation, hanya saja pada analisis anion tidak memiliki metode analisis standar yang sistematis seperti analisis kation. Uji pendahuluan awal pada analisis anion juga berdasarkan pada sifat fisika seperti warna, bau, terbentuknya gas, dan kelarutannya. Beberapa anion menghasilkan asam lemah volatil atau dioksidasi dengan asam sulfat pekat seperti dapat dilihat pada tabel berikut.

Anion	Pengamatan	Reaksi
Cl ⁻	Bergelembung, tidak berwarna, bau menusuk, asap putih pada udara lembab, lakmus biru menjadi merah	$\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{HCl} \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Br ⁻	Bergelembung, berwarna coklat, bau menusuk, berasap, lakmus biru menjadi merah	$\text{NaBr} + \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{HBr} \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2$
I ⁻	Bergelembung, uap ungu jika dipanaskan, bau seperti H ₂ S.	$\text{NaI} + \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{HI} \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$
S ²⁻	Bau khas gas H ₂ S	$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

CO ₃ ²⁻	Bergelembung, tidak berwarna dan tidak berbau	Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ H ₂ O + CO ₂
SO ₃ ²⁻	Bergelembung, tidak berwarna, bau sengak	Na ₂ SO ₃ + Na ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ H ₂ O + SO ₂
CrO ₄ ²⁻	Perubahan warna dari kuning menjadi jingga	2K ₂ Cr ₂ O ₄ + K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ SO ₄ H ₂ O + K ₂ SO ₄

Anion lainnya tidak memberikan reaksi dengan asam sulfat pekat dalam keadaan dingin, tetapi nitrat bereaksi menghasilkan uap coklat dari NO₂ yang dihasilkan, dan asetat memberikan bau khas cuka jika direaksikan dengan asam sulfat pekat. Umumnya anion dibagi menjadi 3 golongan, yaitu:

- golongan sulfat: SO₄²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻, Cr₂O₄²⁻, BO₂⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻, AsO₄³⁻
- golongan halida : Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻
- golongan nitrat : NO₃⁻, NO₂⁻, C₂H₃O₂⁻

Garam BaSO₄, BaSO₃, Ba₂(PO₄)₃, BaCr₂O₄, Ba(BO₂)₂, BaCO₃, BaC₂O₄, Ba₃(AsO₄)₂ tidak larut dalam air kondisi basa, sedangkan garam barium anion lainnya mudah larut. Berdasarkan sifat tersebut maka pemisahan dan identifikasi untuk golongan sulfat dapat dilakukan dengan penambahan pereaksi BaCl₂. Kecuali barium kromat yang berwarna kuning, garam barium lainnya berwarna putih. Jika larutan sampel diasamkan dengan asam nitrat dan ditambahkan perak nitrat maka hanya golongan anion halida yang akan mengendap sebagai garam perak, yaitu: AgCl (putih), AgBr(kuning), AgI(kuning muda), Ag₂S (hitam).

Anion yang tidak menunjukkan uji yang positif untuk kedua golongan di atas kemungkinan mengandung anion golongan nitrat. Jika sampel mengandung beberapa kation maka uji pendahuluan diatas tidak cukup untuk menentukan ada atau tidaknya suatu anion. Karena itu setelah pengujian pendahuluan dilakukan

maka perlu juga dilakukan uji spesifik untuk tiap anion. Berikut ini contoh uji spesifik beberapa anion:

a. Sulfat

Ambil 1 ml sampel, tambahkan asam dan BaCl_2 . Jika terbentuk endapan putih maka anion sulfat ada.

b. Kromat

Perhatikan filtrat pada uji 1, jika berwarna kuning maka anion kromat ada. Tambahkan pada filtrat Pb nitrat, jika terbentuk endapan kuning maka kromat ada.

c. Nitrat

Ambil 1 ml sampel, tambahkan 2 ml asam sulfat pekat. Miringkan tabung uji sehingga membentuk sudut 30°C , kemudian tambahkan beberapa tetes ferosulfat melalui dinding tabung perlahan-lahan. Jika terbentuk cincin coklat maka nitrat ada.

d. Asetat

Ambil beberapa tetes sampel, tambahkan etanol, perhatikan bau yang terbentuk, jika tercium bau buah maka asetat ada.

e. Cl^-

Setelah dilakukan uji golongan, maka penambahan NH_4OH akan melarutkan anion Cl^- dan Br^- , sedangkan I^- tidak larut. Penambahan asam lebih lanjut dapat membentuk endapan putih jika Cl^- ada.

Proses-proses yang dipakai dalam menganalisa anion adalah :

a. Proses yang melibatkan identifikasi produk-produk yang mudah menguap, yang diperoleh pada pengolahan asam-asam Proses ini dibagi lagi kedalam sub klas-sub klas yaitu :

- 1) Gas-gas dalam dilepaskan dengan asam klorida encer atau asam sulfat encer : Karbonat, hydrogen karbonat (bikarbonat), sulfit, tiosulfat, sulfida, nitrit, hipoklorit, sianida, dan sianat.
- 2) Gas atau uap dilepaskan dengan asam sulfat pekat. Hal ini meliputi zat-zat dari (a) plus zat berikut: fluorida, heksafluorosilikat, bromida, iodid, nitrat, klorat (bahaya), perklorat, permanganat (bahaya), bromat, borat,

heksasianoferat (II), heksasianoferat (III), tiosianat, format, asetat, oksalat, tartrat, dan sitrat.

- b. Proses yang tergantung pada reaksi dalam larutan. Proses ini juga dibagi menjadi subklas-subklas yaitu :
- 1) Reaksi pengendapan Sulfat, peroksodisulfat, fosfat, fosfit, hipofosfit, arsenat, arsenit, kromat, dikromat, silikat, heksafluorosilikat, salisilat, benzoat, dan suksinat.
 - 2) Oksidasi dan reduksi dalam larutan Manganat, permanganat, kromat, dan dikromat.

4. Klasifikasi Anion

a. Kelas A

- 1) Gas dilepaskan dengan asam klorida encer atau asam sulfat encer: Karbonat, hydrogen karbonat(bikarbonat), sulfit, tiosulfat, sulfide, nitrit, hipoklorit, sianida, dan sianat.
- 2) Gas atau uap dilepaskan dengan asam sulfat pekat : Karbonat, hydrogen karbonat(bikarbonat), sulfit, tiosulfat, sulfide, nitrit, hipoklorit, sianida, sianat, fluoride, heksafluorosilikat, klorida, bromide, iodide, nitrat, klorat, perklorat, permanganate, bromate, borat, heksasianoferat (II), heksasianoferat (III), tiosianat, format, asetat, oksalat, tartrat, dan sitrat.

b. Kelas B

- 1) Reaksi pengendapan : Sulfat, peroksodisulfat, fosfat, fosfit, hipofosfit, arsenat, arsenit, kromat, dikromat, silikat, heksafluorosilikat, salisilat, benzoate, dan subsinat.
- 2) Oksidasi dan reduksi dalam larutan : Manganat, permanganate, kromat dan dikromat.

Analisis anion tidak jauh berbeda dengan analisis kation, hanya saja pada analisis anion tidak memiliki metode analisis standar yang sistematis.

BAB VIII

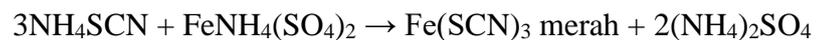
TITRASI PENGENDAPAN

A. Pembahasan

1. Argentometri

Argentometri merupakan metode umum untuk menetapkan kadar halogenida dan senyawa-senyawa lain yang membentuk endapan dengan perak nitrat (AgNO_3) pada suasana tertentu. Metode argentometri disebut juga metode pengendapan karena pada argentometri memerlukan pembentukan senyawa yang relatif tidak larut atau endapan. Reaksi yang mendasari titrasi argentometri adalah: $\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)} + \text{NO}_3^-$. Sebagai indikator, dapat digunakan kalium kromat yang menghasilkan warna merah dengan adanya kelebihan ion Ag^+ . (Gandjar dan Rohman, 2007).

Metode argentometri lebih luas lagi digunakan adalah metode titrasi kembali. Perak nitrat (AgNO_3) berlebihan ditambahkan ke sampel yang mengandung ion klorida atau bromid. Sisa AgNO_3 selanjutnya dititrasi kembali dengan amonium tiosianat menggunakan indikator besi (III) amonium sulfat. Reaksi yang terjadi pada penentuan ion klorida dengan cara titrasi kembali adalah sebagai berikut (Gandjar dan Rohman, 2007):



Sesuai dengan namanya, penetapa kadar ini menggunakan perak nitrat (AgNO_3). Garam ini merupakan satu-satunya garam perak yang terlarutkan air sehingga reaksi perak nitrat dengan garam lain akan menghasilkan endapan. Garam-garam, seperti natrium klorida (NaCl) dan kalium sianida (KCN), dapat ditentukan kadarnya dengan cara berikut ini (Cairns, 2008).



Sampel garam dilarutkan di dalam air dan di titrasi dengan larutan perak nitrat standar sampai keseluruhan garam perak mengendap. Jenis titrasi ini dapat menunjukkan titik akhirnya sendiri (*self-indicating*), tetapi biasanya suatu

indikator dipilih yang menghasilkan endapan berwarna pada titik akhir. Pada penetapan kadar NaCl, kalium kromat ditambahkan ke dalam larutan; setelah semua NaCl bereaksi, tetesan pertama AgNO₃ berlebih menghasilkan endapan perak kromat berwarna merah yang mengubah warna larutan menjadi coklat merah (Cairns, 2008).

2. Teori Kelarutan

Kelarutan diartikan sebagai konsentrasi bahan terlarut dalam suatu larutan jenuh pada suatu suhu tertentu. Larutan sebagai campuran homogen bahan yang berlainan. Untuk dibedakan antara larutan dari gas, cairan dan bahan padat dalam cairan. Disamping itu terdapat larutan dalam keadaan padat (misalnya gelas, pembentukan kristal campuran).

Kelarutan didefinisikan dalam besaran kuantitatif sebagai konsentrasi zat terlarut dalam larutan jenuh pada temperatur tertentu, dan secara kualitatif didefinisikan sebagai interaksi spontan dari dua atau lebih zat untuk membentuk dispersi molekuler homogen. Larutan dinyatakan dalam mili liter pelarut yang dapat melarutkan satu gram zat. Misalnya 1 gram asam salisilat akan larut dalam 500 ml air. Kelarutan dapat pula dinyatakan dalam satuan molalitas, molaritas dan persen.

Kelarutan suatu bahan dalam suatu pelarut tertentu menunjukkan konsentrasi maksimum larutan yang dapat dibuat dari bahan dan pelarut tersebut. Bila suatu pelarut pada suhu tertentu melarutkan semua zat terlarut sampai batas daya melarutkannya, larutan ini disebut larutan jenuh.

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi kelarutan suatu zat adalah :

- a. pH
- b. Temperatur

Kelarutan zat padat dalam air semakin tinggi bila suhunya dinaikkan. Adanya panas (kalor) mengakibatkan semakin renggangnya jarak antara molekul zat padat tersebut. Merenggangnya jarak antara molekul zat padat menjadikan kekuatan gaya antar molekul tersebut menjadi lemah sehingga mudah terlepas oleh gaya tarik molekul-molekul air

3. Jenis pelarut

Senyawa polar (mempunyai kutub muatan) akan mudah larut dalam senyawa polar. Misalnya gula, NaCl, alkohol, dan semua asam merupakan senyawa polar. Senyawa non polar akan mudah larut dalam senyawa non polar, misalnya lemak mudah larut dalam minyak. Senyawa non polar umumnya tidak larut dalam senyawa polar, misalnya NaCl tidak larut dalam minyak tanah.

- a. Bentuk dan ukuran partikel
- b. Konstanta dielektrik pelarut
- c. Adanya zat-zat lain, misalnya surfaktan pembentuk kompleks ion sejenis dan lain-lain.

4. Harga Hasil Kali Kelarutan (Ksp)

Senyawa-senyawa ion yang terlarut di dalam air akan terurai menjadi partikel dasar pembentuknya yang berupa ion positif dan ion negatif. Bila ke dalam larutan jenuh suatu senyawa ion ditambahkan kristal senyawa ion maka kristal tersebut tidak melarut dan akan mengendap.

Hasil Kali Kelarutan adalah nilai tetapan kesetimbangan garam atau basa yang sukar larut dalam larutan jenuh. Ksp ini dikaitkan dengan kelarutan sesuai dengan stokiometri reaktannya, pada larutan jenuh terjadi kesetimbangan antara ion-ion dengan zat yang tidak larut. Proses ini terjadi dengan laju reaksi yang sama sehingga terjadi reaksi kesetimbangan. Contohnya reaksi kesetimbangan pada larutan jenuh CaC_2O_4 dalam air adalah: $\text{CaC}_2\text{O}_4(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(aq)$

Konstanta kesetimbangan: Oleh karena CaC_2O_4 yang larut dalam air sangat kecil maka konsentrasi CaC_2O_4 dianggap tetap. Sesuai dengan harga K untuk kesetimbangan heterogen, konstanta reaksi ini dapat ditulis:

$$\mathbf{K_{sp} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}].}$$

Ksp atau konstanta hasil kali kelarutan adalah hasil kali konsentrasi ion-ion dalam larutan jenuh, dipangkatkan masing-masing koefisien reaksinya.

Jadi dengan kata lain hasil kali kelarutan ialah hasil kali konsentrasi ion-ion dari larutan jenuh garam yang sukar larut dalam air, setelah masing-masing konsentrasi dipangkatkan dengan koefisien menurut persamaan ionisasinya.

Garam-garam yang sukar larut seperti AgCl , HgF_2 . Jika dimasukkan dalam air murni lalu diaduk, akan terlarut juga walaupun hanya sedikit sekali.

Kelarutan suatu elektrolit ialah banyaknya mol elektrolit yang sanggup melarut dalam tiap liter larutannya.

Misalnya larutan jenuh AgCl, maka dalam larutan terdapat kesetimbangan



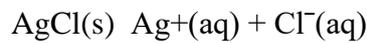
Konstanta kesetimbangan dapat dituliskan

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Karena [AgCl] konstant maka didapat K_{sp}, konstanta hasil kali kelarutan

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

Contoh :



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

$$[\text{AgCl}]$$

$$K \times [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

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

Bila K_{sp} AgCl = 10⁻¹⁰, maka berarti larutan jenuh AgCl dalam air pada suhu 25°C, mempunyai nilai [Ag⁺][Cl⁻] = 10⁻¹⁰

8.2 Faktor yang Mempengaruhi Larutan

Sedangkan untuk faktor yang menjadi pengaruh dalam kelarutan dalam reaksi pengendapan dalam ilmu kimia, antara lain sebagai berikut;

- Suhu : Kelarutan suatu zat terlarut sangat bergantung dari suhu sistem tersebut. Untuk kebanyakan zat padat yang dilarutkan dalam air, kelarutan akan naik seiring dengan kenaikan suhu. Dengan molekul air yang dipanaskan, maka pelarut air tersebut akan mengalami pergerakan partikel yang lebih cepat sehingga proses larutnya zat terlarut juga akan menjadi lebih cepat. Sebaliknya, pada suhu rendah suatu zat padat terlarut dapat mengalami pengendapan menghasilkan endapan zat padat tersebut.
- Tekanan : Tekanan juga memiliki pengaruh penting dalam proses pelarutan terutama dalam gas terlarut. Semakin besar

tekanan yang dialami suatu sistem maka tingkat kelarutan suatu zat gas juga akan semakin tinggi.

- c. **Polaritas** : Polaritas merupakan sifat dasar yang dimiliki oleh setiap senyawa kimia. Kita telah mengenal istilah “like dissolve like” dimana zat yang memiliki kepolaran sama maka cenderung akan saling melarutkan sedangkan zat dengan kepolaran berbeda cenderung berpisah dan tidak bercampur.

Hal ini juga digunakan dalam kelarutan dimana ketika suatu pelarut bersifat polar, maka ketika satu zat padat yang bersifat polar dimasukkan maka dapat mengalami proses pelarutan dan sebaliknya ketika zat padat bersifat non polar maka zat tersebut tidak akan larut dalam pelarut.

5. Reaksi Pengendapan

Endapan adalah zat yang memisahkan diri sebagai suatu fase padat keluar dari larutan. Endapan mungkin berupa kristal (kristalin) atau koloid, dan dapat dikeluarkan dari larutan dengan penyaringan atau peusingan (centrifuge) Endapan terbentuk jika larutan menjadi terlalu jenuh dengan zat yang bersangkutan. Kelarutan (S) suatu endapan adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuhnya. Kelarutan bergantung pada berbagai kondisi seperti suhu, tekanan, konsentrasi bahan-bahan lain dalam larutan itu, dan pada komposisi pelarutnya (Vogel, 1979).

Faktor-faktor yang mempengaruhi pengendapan antara lain:

- a. **Temperatur**, Kelarutan semakin meningkat dengan naiknya suhu, jadi dengan meningkatnya suhu maka pembentukan endapan akan berkurang disebabkan banyak endapan yang berada pada larutannya.
- b. **Sifat alami pelarut**, Garam anorganik mudah larut dalam air dibandingkan dengan pelarut organik seperti alkohol atau asam asetat. Perbedaan kelarutan suatu zat dalam pelarut organik dapat dipergunakan untuk memisahkan campuran antara dua zat.
- c. **Pengaruh ion sejenis**, Kelarutan endapan akan berkurang jika dilarutkan dalam larutan yang mengandung ion sejenis dibandingkan dalam air saja.

- d. **Pengaruh Ph**, Kelarutan endapan garam yang mengandung anion dari asam lemah dipengaruhi oleh pH, hal ini disebabkan karena penggabungan proton dengan anion endapannya. Misalnya endapan AgI akan semakin larut dengan adanya kenaikan pH disebabkan H⁺ akan bergabung dengan I⁻ membentuk HI.
- e. **Pengaruh hidrolisis**, Jika garam dari asam lemah dilarutkan dalam air maka akan dihasilkan perubahan konsentrasi H⁺ dimana hal ini akan menyebabkan kation garam tersebut mengalami hidrolisis dan hal ini akan meningkatkan kelarutan garam tersebut.
- f. **Pengaruh ion kompleks**, Kelarutan garam yang tidak mudah larut akan semakin meningkat dengan adanya pembentukan kompleks antara ligan dengan kation garam tersebut. Sebagai contoh AgCl akan naik kelarutannya jika ditambahkan larutan NH₃, ini disebabkan karena terbentuknya kompleks Ag(NH₃)₂Cl (Bharmanto, 2012).

6. Pengaruh PH dalam Analisis Argentometri

Kelarutan dari garam sebuah asam lemah tergantung pada pH larutan tersebut. Beberapa contoh garam-garam tersebut yang lebih penting dalam kimia analitis adalah oksalat, sulfide, hidroksida, karbonat, dan fosfat. Ion hidrogen bergabung dengan anion dari garam membentuk asam lemah, sehingga meningkatkan kelarutan dari garam (Day and Underwood, 2002).

Jika pH terlalu basa akan terjadi hidrolisis pada pereaksi, terutama ion. Jika PH terlalu asam indikator yang berupa asam lemah akan terhidrolisis, menjadi spesies yang berbeda dan kehilangan fungsinya sebagai indicator

contoh: Fluoresein pada fajans: HFI +

- a. Pengaruh PH Pada Metode Mohr.

Syarat yang perlu diperhatikan pada prosedur dengan metode Mohr ini adalah pH larutan yang akan dititrasi harus berada di antara pH 6,5-9. Apabila pH larutan terlalu asam (pH<6), maka indikator K₂CrO₄ dapat berubah menjadi bikromat. Sementara apabila pH terlalu basa (pH>9), maka dapat menyebabkan terbentuknya AgOH yang kemudian terurai lagi menjadi Ag₂O +H₂O.

- b. Syarat pH larutan untuk titrasi Fajans dengan indikator fluoresein:

Tidak terlalu rendah karena kebanyakan indikator adsorpsi bersifat asam lemah yang tidak dapat dipakai dalam larutan yang terlalu asam. Namun ada juga beberapa indikator adsorpsi “kationik” yaitu yang bersifat basa lemah sehingga baik untuk titrasi dalam keadaan sangat asam.

7. Indikator Argentometri

Tabel indikator adsorpsi

Indikator	Titration	Larutan
Fluorescein	Cl ⁻ dengan Ag ⁺	pH 7-8
Dichlorofluorescein	Cl ⁻ dengan Ag ⁺	pH 4
bromocresol green	SCN ⁻ dengan Ag ⁺	pH 4-5
eosin	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ dengan Ag ⁺	pH 2
methyl violet	Ag ⁺ dengan Cl ⁻	asam
rhodamin 6	G Ag ⁺ dengan Br	HNO ₃ (0,3M)
thorin	SO ₄ ²⁻ dengan Ba ²⁺	pH 1,5-3,5
bromphenol blue	Hg ²⁺ dengan Cl ⁻	larutan 0,1 M
orthochrome T	Pb ²⁺ dengan CrO ₄ ²⁻	netral, larutan 0,02M

Untuk menentukan berakhirnya suatu reaksi pengendapan dipergunakan indikator yang baru menghasilkan suatu endapan bila reaksi dipergunakan dengan berhasil baik untuk titrasi pengendapan ini. Dalam titrasi yang melibatkan garam-garam perak ada tiga indikator yang telah sukses dikembangkan selama ini yaitu metode Mohr menggunakan ion kromat, CrO₄²⁻, untuk mengendapkan Ag₂CrO₄ coklat. Metode Volhard menggunakan ion Fe³⁺ untuk membentuk sebuah kompleks yang berwarna dengan ion tiosianat, SCN. Dan metode Fajans menggunakan indikator adsorpsi. (Underwood, 2004)

8. Aplikasi Argentometri Dalam Analisis Obat dan Bahan Obat Beserta Contoh Obatnya

Dalam dunia farmasi, metode argentometri dapat digunakan dalam penetapan kadar suatu sediaan obat. Contohnya ammonium klorida, fenderol hidrobromida, kalium klorida, klorbutanol, meftalen, dan sediaan tablet lainnya.

- a. Penetapan kadar amonium klorida (NH₄Cl) dengan metode argentometri

Ditimbang seksama ± 100 mg sampel, larutkan dalam 100ml air, dipipet 10ml larutan kedalam erlenmeyer 250 ml ,ditambahkan larutan sampel dengan 0,5-1ml larutan K_2CrO_4 5%, dititrasi larutan dengan larutan $AgNO_3$ 0,1 N hingga titik akhir tercapai, dihitung kadar amonium klorida.

b. Penetapan Kadar Efedrin HCL Metode Pengendapan (Argentometri)

Ditimbang 250 mg efedrin HCl, dilarutkan dengan aquadest sebanyak 250 ml, dipipet 20 ml larutan Efedrin HCl, ditambahkan 3 tetes indikator K_2CrO_4 , dititrasi dengan larutan $AgNO_3$ hingga terjadi perubahan warna dari kuning sampai terbentuk endapan merah bata.

c. Penetapan Papaverin HCL Dengan Metode Argentometri

Ditimbang seksama sampel papaverin HCL yang setara dengan 10ml $AgNO_3$ 0,1 N, larutkan dengan 100ml air suling, tambahkan indikator K_2CrO_4 0,005 M dan titrasi dengan $AgNO_3$ 0,1 N. Titik akhir titrasi ditandai dengan perubahan warna dari kuning menjadi merah coklat atau merah bata.

BAB IX

BERAT EKIVALEN DAN LARUTAN STANDAR

A. Pembahasan

1. Berat Ekivalen

Menurut Day and Underwood(2002), berat Ekivalen yang biasa disingkat (BE) dari sebuah asam atau basa didefinisikan sebagai berat yang diperlukan dalam gram untuk melengkapi atau bereaksi dengan 1 mol H⁺ (1,008 g). BE dari substansi tersebut dinamakan ekivalen (eq), sama seperti seribu satu ekivalen atau,

$$1000 \text{ meq} = 1 \text{ eq}$$

Jika n adalah jumlah mol H yang dilengkapi oleh 1 mol asam, atau yang diresmikan dengan 1 mol basa, hubungan antara berat molekul dan berat ekivalen adalah

$$BE = BM/n$$

2. Titrasi Volumetri

Analisis volumetri adalah analisis kuantitatif yang pada umumnya dilakukan dengan mengukur banyaknya volume larutan standar yang dapat bereaksi kualitatif dengan larutan zat yang dianalisis yang banyaknya tertentu dan diketahui. Sedangkan titrasi yaitu proses penambahan larutan standar ke dalam larutan yang akan ditentukan sampai terjadi reaksi sempurna disebut titrasi. Sedang saat dimana reaksi sempurna dimaksud tercapai disebut titik ekivalen atau titik akhir titrasi.

a. Macam-Macam Analisa Volumetri

Adapun macam-macam analisis volumetri ada tujuh, yakni :

1) Gasometri

Gasometri adalah volumetri gas dan yang diukur (kuantitatif) adalah volume gas yang direaksikan atau hasil reaksinya.

2) Titrimetri

Titrimetri atau titrasi adalah pengukuran volume dalam larutan yang diperlukan untuk bereaksi sempurna dengan sevolume atau sejumlah berat zat yang akan ditentukan. Dalam setiap metode titrimetri selalu terjadi reaksi kimia antara komponen analit dengan zat pendeteksi yang disebut titran.

3) Alkalimetri

Alkalimetri adalah metode yang digunakan untuk menentukan kadar suatu zat yang bersifat asam dengan menggunakan larutan standar yang bersifat basa.

4) Acidimetri

Acidimetri adalah metode yang digunakan untuk menentukan kadar suatu zat yang bersifat basa dengan menggunakan larutan standar yang bersifat asam. Padatitrasi acidimetri terjadi penetralan asam basa menurut reaksi.

5) Permanganometri

Permanganometri adalah metode yang digunakan untuk menentukan kadar suatu zat yang bersifat reduktor dengan menggunakan larutan standar KMnO_4 yang bersifat oksidator. Pada titrasi permanganometri terjadi reaksi redoks. Titrasi permanganometri tidak menggunakan indikator karena KMnO_4 sudah berfungsi sebagai auto indikator.

6) Iodometri

Iodometri adalah metode yang digunakan untuk menentukan kadar suatu zat yang bersifat reduktor dengan menggunakan larutan standar I_2 yang bersifat oksidator. Penambahan amylum dilakukan menjelang TAT. Bila amylum ditambahkan lebih dahulu akan mengganggu jalannya pengamatan pada TAT sebab I_2 dapat mengikat amylum sehingga iod amylum sukar dipisah.

7) Iodimetri

Iodimetri adalah menentukan kadar suatu zat yang bersifat oksidator (I_2) dengan menggunakan larutan standar yang bersifat reduktor.

b. Klasifikasi Analisa Titrimetri atau Volumetri

Penggolongan analisis titrimetri ini, berdasarkan :

- 1) Reaksi kimia asam basa :
 - a. Dika larutan bakunya adalah larutan basa, maka zat yang akan ditentukan haruslah bersifat asam dan sebaliknya.

- 2) Reaksi oksidasi-reduksi (redoks)

Yang terjadi adalah reaksi antara senyawa ion yang bersifat sebagai oksidator dengan senyawa ion yang bersifat sebagai reduktor dan sebaliknya. Berdasarkan larutan bakunya, titrasi dibagi atas :

- a. Oksidimetri adalah metode titrasi redoks yang dimana larutan baku yang digunakan bersifat sebagai oksidator.
- b. Oeduksimetri adalah titrasi redoks dimana larutan baku yang digunakan bersifat sebagai reduktor.

- 3) Reaksi Pengendapan (presipitasi)

Reaksi Pengendapan adalah reaksi penggabungan ion yang menghasilkan endapan/senyawa yang praktis tidak terionisasi.

- 4) Reaksi kompleksometri

Titrasi kompleksometri digunakan untuk menetapkan kadar ion⁹ion alkali danalkali tanah/ion-ion logam. Larutan bakunya : EDTA.

3. Syarat-Syarat Titrasi

Reaksi yang dapat digunakan dalam metode volumetri adalah reaksi-reaksi kimia yang sesuai dengan persyaratan sebagai berikut:

- a. Reaksi harus berlangsung cepat.
- b. Tidak terdapat reaksi sampai.
- c. Reaksi harus stoikiometri, yaitu diketahui dengan pasti reaktan dan produk serta perbandingan mol / koefisien reaksinya.
- d. Terdapat zat yang dapat digunakan untuk mengetahui saat titrasi harus dihentikan (titik akhir titrasi) yang disebut zat indikator.

4. Jenis - jenis titrasi

- c. Titrasi netralisasi /asam-basa
- d. Titrasi redoks
- e. Titrasi pengendapan

- f. Titrasi pembentukan kompleks

5. Larutan Standar

Larutan standar adalah larutan yang konsentrasinya telah diketahui. Konsentrasi dapat dinyatakan dalam molar (mol/L) atau normal (gram ekuivalen/L). Larutan dibagi menjadi dua yaitu :

- a. Larutan standar primer merupakan larutan yang telah diketahui konsentrasinya (molaritas atau normalitas) secara pasti melalui pembuatan langsung. Larutan standar primer berfungsi untuk menstandarisasi/membakukan atau untuk memastikan konsentrasi larutan tertentu, yaitu larutan yang konsentrasinya belum diketahui secara pasti (larutan standar sekunder).
- b. Larutan Sekunder merupakan Larutan standar sekunder (titran) biasanya ditempatkan pada buret yang kemudian ditambahkan ke dalam larutan zat yang telah diketahui konsentrasinya secara standar primer).

6. Syarat-syarat larutan standar primer

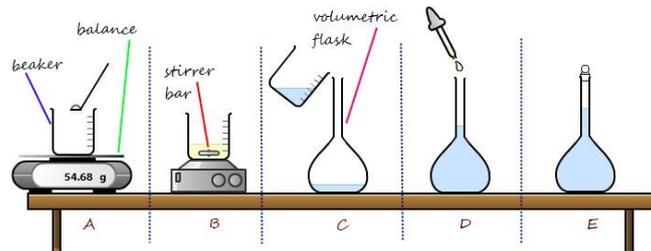
- a. Harus mudah didapat dan dalam keadaan murni.
- b. Tidak higroskopis, tidak teroksidasi, tidak menyerap udara dan selama penyimpanan tidak boleh berubah (stabil).
- c. Mengandung kotoran (zat lain) tidak melebihi 0,01%.
- d. Harus mempunyai berat ekuivalen yang tinggi.
- e. Mudah larut dalam pelarut yang sesuai.
- f. Reaksinya stoichiometri dan berlangsung terus menerus.

Larutan standar primer:

- a. Untuk asam-basa : Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, K biftalat, As. benzoat, KIO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- b. Reaksi redoks : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KIO_3 , As oksalat, As_2O_3 , I_2 , As_2O_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$.
- c. Titrasi pengendapan : NaCl , KCl dan KBr , AgNO_3 .
- d. Reaksi Pembentukan kompleks : Zn , Mg , Cu , Na_2EDTA , NaCl , AgNO_3 ,

NaCl, KCl.

7. Cara membuat larutan :



- Timbang senyawa yang akan dibuat sebagai larutan standar primer. Anda bisa menimbanginya dengan menggunakan gelas arloji atau langsung dengan menggunakan beaker.
- Larutkan dengan sedikit air hingga terlarut semua.
- Pindahkan larutan ke dalam labu ukur dengan ukuran yang sesuai. Jangan lupa bilas beaker dengan akuades dan masukan air bilasan ini ke dalam labu ukur.
- tambahkan akuades hingga garis volume labu ukur.
- Kocok labu ukur hingga terbentuk larutan yang sempurna.

Contoh Soal:

- Berapa berat ekuivalen dari H_2SO_4 dan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ adalah 49 gram dan 45 gram

Jawab :

H_2SO_4 memiliki 2 H, maka dapat didefinisikan bahwa $M_r \text{H}_2\text{SO}_4$ sama dengan dua kali berat ekuivalennya, sehingga berat ekuivalen (BE) H_2SO_4 adalah $M_r/2 = 48$ gram. Dan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ memiliki jumlah H sebanyak 2, sehingga $BE = M_r/2 = 90 = 45$ gram. Diketahui 98 gr H_2SO_4 dilarutkan dalam 500 ml larutan, berat jenis larutan 1,1 gr/ml ($M_r = 98$).

Hitunglah : Bobot Ekuivalennya

Jawab: Reaksi $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+$, Dengan demikian $a = 2$ (M_r dari H_2SO_4 adalah 98) kemudian, cari bobot ekuivalennya dengan rumus :

$$BE = \frac{Mr}{a} = \frac{98}{2} = 49$$

- b. Jika 0,5 liter larutan NaOH dibuat dengan melarutkan 5 gram NaOH (Mr= 40) dalam air. Hitunglah Normalitas larutan tersebut ?

Jawab : Langkah pertama, cari jumlah mol NaOH dengan rumus:

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{5g}{40} = 0,125 \text{ mol}$$

Langkah ke 2, Mencarivalensi (banyaknya ion):

Jumlah ion OH⁻, a=1

Setelah itu dapatkan Ek (Mol ekivalen)

$$Ek = n \times a$$

8. Prinsip Titrasi

Titration atau disebut juga volumetri merupakan metode analisis kimia yang cepat, akurat dan sering digunakan untuk menentukan kadar suatu unsur atau senyawa dalam larutan. Titration didasarkan pada suatu reaksi yang digambarkan sebagai :



hasil reaksi dimana : A adalah penitrasi (titran),

B senyawa yang dititrasi, a dan b jumlah mol dari A dan B.

Volumetri (titration) dilakukan dengan cara menambahkan (merekasikan) sejumlah volume tertentu (biasanya dari buret) larutan standar (yang sudah diketahui konsentrasinya dengan pasti) yang diperlukan untuk bereaksi secara sempurna dengan larutan yang belum diketahui konsentrasinya. Untuk mengetahui bahwa reaksi berlangsung sempurna, maka digunakan larutan indikator yang ditambahkan ke dalam larutan yang dititrasi.

Larutan standar disebut dengan titran. Jika volume larutan standar sudah diketahui dari percobaan maka konsentrasi senyawa di dalam larutan yang belum diketahui dapat dihitung dengan persamaan berikut :

$$N_B = \frac{V_A \times N_A}{V_B}$$

Dimana : NB = konsentrasi larutan yang belum diketahui konsentrasinya

VB = volume larutan yang belum diketahui konsentrasinya

NA = konsentrasi larutan yang telah diketahui konsentrasinya (larutan standar)

VA = volume larutan yang telah diketahui konsentrasinya (larutan standar)

Dalam melakukan titrasi diperlukan beberapa persyaratan yang harus diperhatikan, seperti :

- a. Reaksi harus berlangsung secara stoikiometri dan tidak terjadi reaksi samping.
- b. Reaksi harus berlangsung secara cepat.
- c. Reaksi harus kuantitatif
- d. Pada titik ekuivalen, reaksi harus dapat diketahui titik akhirnya dengan tajam (jelas perubahannya).
- e. Harus ada indikator, baik langsung atau tidak langsung.

Berat ekuivalen suatu senyawa dalam reaksi pengendapan dan pengomplekan ditentukan oleh valensi dari senyawa tersebut.

$$BE = \text{Masa molekul relatif (Mr)}$$

Valensi senyawa tsb.

Berat ekuivalen (BE) dalam reaksi oksidasi reduksi didasarkan pada banyaknya elektron yang dilepaskan atau diikat dalam suatu reaksi oksidasi atau reduksi.

$$BE = \text{Masa molekul relatif (Mr)}$$

Banyaknya elektron yang dilepas atau diikat

Contoh perhitungan Berat Ekuivalen :

1. Reaksi asam basa :

$$\text{BE HCl} = \text{Mr HCl}$$

$$\text{BE H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \text{Mr H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{BE NaOH} = \text{Mr NaOH}$$

2. Reaksi pengendapan :

$$\text{BE AgNO}_3 = \text{Mr AgNO}_3$$

$$\text{BE NaCl} = \text{Mr NaCl}$$

3. Reaksi oksidasi (dalam suasana asam) :

$$\text{BE KMnO}_4 = \frac{1}{5} \text{Mr KMnO}_4$$

$$\text{BE K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{1}{6} \text{Mr K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Berdasarkan jenis reaksinya, maka titrasi dikelompokkan menjadi empat macam titrasi yaitu :

- a. Titrasi asam basa
- b. Titrasi pengendapan
- c. Titrasi kompleksometri
- d. Titrasi oksidasi reduksi

Tahap pertama yang harus dilakukan sebelum melakukan titrasi adalah pembuatan larutan standar. Suatu larutan dapat digunakan sebagai larutan standar bila memenuhi persyaratan sebagai berikut :

- a. Mempunyai kemurnian yang tinggi.
- b. Mempunyai rumus molekul yang pasti.
- c. Tidak bersifat higroskopis dan mudah ditimbang.
- d. Larutannya harus bersifat stabil.
- e. Mempunyai berat ekuivalen (BE) yang tinggi

Suatu larutan yang memenuhi persyaratan tersebut di atas disebut larutan standar primer. Sedangkan larutan standar sekunder adalah larutan standar yang bila akan digunakan untuk standardisasi harus distandardisasi lebih dahulu dengan larutan standar primer.

9. Prinsip Titration Asam Basa

Titration asam basa melibatkan reaksi antara asam dengan basa, sehingga akan terjadi perubahan pH larutan yang dititrasi. Secara percobaan, perubahan pH dapat diikuti dengan mengukur pH larutan yang dititrasi dengan elektrode pada pH meter. Reaksi antara asam dan basa, dapat berupa asam kuat atau lemah dengan basa kuat atau lemah, meliputi berikut ini.

10. Harga pH titik ekuivalen titration asam basa

Jenis 7 Asam	Jenis Basa	pH titik ekuivalen (TE)
Asam kuat Contoh : HCl	Basa kuat Contoh : NaOH	= 7 (netral)
Asam kuat Contoh : HCl	Basa lemah Contoh : NH ₄ OH	< 7 (asam)
Asam lemah Contoh : CH ₃ COOH	Basa kuat Contoh : NaOH	> 7 (basa)
Asam lemah Contoh : CH ₃ COOH	Basa lemah Contoh : NH ₄ OH	Tergantung pd harga Ka asam - lemah dan Kb basa lemahnya. Bila $K_a > K_b$ maka pH TE < 7, bila $K_a < K_b$ maka Ph TE > 7//////, bila $K_a = K_b$ maka pH TE = 7

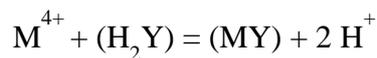
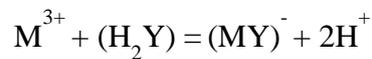
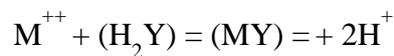
Dari pH titik ekuivalen tersebut dapat dipilih indikator untuk titration asam basa yang mempunyai harga kisaran pH tertentu.

BAB X

TITRASI ASAM BASA

A. Pembahasan

Titration kompleksometri adalah titration berdasarkan pembentukan senyawa kompleks antara kation dengan zat pembentuk kompleks. Salah satu zat pembentuk kompleks yang banyak digunakan dalam titration kompleksometri adalah garam dinatrium etilendiamina tetraasetat (dinatrium EDTA). Senyawa ini dengan banyak kation membentuk kompleks dengan perbandingan 1 : 1, beberapa valensinya:



Kompleksometri merupakan jenis titration dimana titran dan titrat saling mengkompleks, membentuk hasil berupa kompleks. Reaksi-reaksi pembentukan kompleks atau yang menyangkut kompleks banyak sekali dan penerapannya juga banyak, tidak hanya dalam titration. Karena itu perlu pengertian yang cukup luas tentang kompleks, sekalipun disini pertama-tama akan diterapkan pada titration. Contoh reaksi titration kompleksometri :



Salah satu tipe reaksi kimia yang berlaku sebagai dasar penentuan titrimetri melibatkan pembentukan (formasi) kompleks atau ion kompleks yang larut namun sedikit terdisosiasi. Kompleks yang dimaksud di sini adalah kompleks yang dibentuk melalui reaksi ion logam, sebuah kation, dengan sebuah anion atau molekul netral.

Titration kompleksometri juga dikenal sebagai reaksi yang meliputi reaksi pembentukan ion-ion kompleks ataupun pembentukan molekul netral yang terdisosiasi dalam larutan. Persyaratan mendasar terbentuknya kompleks demikian

adalah tingkat kelarutan tinggi. Selain titrasi kompleks biasa seperti di atas, dikenal pula kompleksometri yang dikenal sebagai titrasi kelatometri, seperti yang menyangkut penggunaan EDTA. Gugus-gugus terikat pada ion pusat, disebut ligan, dan dalam larutan air, reaksi dapat dinyatakan oleh persamaan :



Asam etilen diamin tetra asetat atau yang lebih dikenal dengan EDTA, merupakan salah satu jenis asam amina polikarboksilat. EDTA sebenarnya adalah ligan seksidentat yang dapat berkoordinasi dengan suatu ion logam lewat kedua nitrogen dan keempat gugus karboksil-nya atau disebut ligan multidentat yang mengandung lebih dari dua atom koordinasi per molekul, misalnya asam 1,2-diaminoetanetetraasetat (asam etilen diamina tetraasetat, EDTA) yang mempunyai dua atom nitrogen - penyumbang dan empat atom oksigen penyumbang dalam molekul.

Suatu EDTA dapat membentuk senyawa kompleks yang mantap dengan sejumlah besar ion logam sehingga EDTA merupakan ligan yang tidak selektif. Dalam larutan yang agak asam, dapat terjadi protonasi parsial EDTA tanpa pematangan sempurna kompleks logam, yang menghasilkan spesies seperti $CuHY^-$. Ternyata bila beberapa ion logam yang ada dalam larutan tersebut maka titrasi dengan EDTA akan menunjukkan jumlah semua ion logam yang ada dalam larutan tersebut.

Selektivitas kompleks dapat diatur dengan pengendalian pH, misal Mg, Ca, Cr, dan Ba dapat dititrasi pada pH = 11 EDTA. Sebagian besar titrasi kompleksometri mempergunakan indikator yang juga bertindak sebagai pengompleks dan tentu saja kompleks logamnya mempunyai warna yang berbeda dengan pengompleksnya sendiri. Indikator demikian disebut indikator metalokromat. Indikator jenis ini contohnya adalah Eriochrome black T; pyrocatechol violet; xylenol orange; calmagit; 1-(2-piridil-azonaftol), PAN, zincon, asam salisilat, metafalein dan calcein blue

Satu-satunya ligan yang lazim dipakai pada masa lalu dalam pemeriksaan kimia adalah ion sianida, CN^- , karena sifatnya yang dapat membentuk kompleks yang mantap dengan ion perak dan ion nikel. Dengan ion perak, ion sianida membentuk senyawa kompleks perak-sianida, sedangkan dengan ion nikel membentuk nikel-sianida. Kendala yang membatasi pemakaian-pemakaian ion sianida dalam titrimetri adalah bahwa ion ini membentuk kompleks secara bertahap dengan ion logam lantaran ion ini merupakan ligan bergigi satu.

Titration dapat ditentukan dengan adanya penambahan indikator yang berguna sebagai tanda tercapai titik akhir titration. Ada lima syarat suatu indikator ion logam dapat digunakan pada pendeteksian visual dari titik-titik akhir yaitu reaksi warna harus sedemikian sehingga sebelum titik akhir, bila hampir semua ion logam telah berkompleks dengan EDTA, larutan akan berwarna kuat. Kedua, reaksi warna itu haruslah spesifik (khusus), atau sedikitnya selektif. Ketiga, kompleks-indikator logam itu harus memiliki kestabilan yang cukup, kalau tidak, karena disosiasi, tak akan diperoleh perubahan warna yang tajam. Namun, kompleks-indikator logam itu harus kurang stabil dibanding kompleks logam-EDTA untuk menjamin agar pada titik akhir, EDTA memindahkan ion-ion logam dari kompleks-indikator logam ke kompleks logam-EDTA harus tajam dan cepat. Kelima, kontras warna antara indikator bebas dan kompleks-indikator logam harus sedemikian sehingga mudah diamati. Indikator harus sangat peka terhadap ion logam (yaitu, terhadap μM) sehingga perubahan warna terjadi sedikit mungkin dengan titik ekuivalen. Terakhir, penentuan Ca dan Mg dapat dilakukan dengan titration EDTA, pH untuk titration adalah 10 dengan indikator eriochrome black T. Pada pH tinggi, 12, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ akan mengendap, sehingga EDTA dapat dikonsumsi hanya oleh Ca^{2+} dengan indikator murexide.

Kesulitan yang timbul dari kompleks yang lebih rendah dapat dihindari dengan penggunaan bahan pengkelat sebagai titran. Bahan pengkelat yang mengandung baik oksigen maupun nitrogen secara umum efektif dalam membentuk kompleks-kompleks yang stabil dengan berbagai macam logam. Keunggulan EDTA adalah mudah larut dalam air, dapat diperoleh dalam keadaan murni, sehingga EDTA banyak dipakai dalam melakukan percobaan kompleksometri. Namun, karena

adanya sejumlah tidak tertentu air, sebaiknya EDTA distandarisasikan dahulu misalnya dengan menggunakan larutan kadmium. M adalah kation (logam) dan $(H_2Y)^{=}$ adalah garam dinatrium edetat.

Kestabilan dari senyawa kompleks yang terbentuk tergantung dari sifat kation dan pH dari larutan, oleh karena itu titrasi dilakukan pada pH tertentu. Pada larutan yang terlalu alkalis perlu diperhitungkan kemungkinan mengendapnya logam hidroksida.

Penetapan titik akhir titrasi digunakan indikator logam, yaitu indikator yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion logam. Ikatan kompleks antara indikator dan ion logam harus lebih lemah dari pada ikatan kompleks antara larutan titer dan ion logam. Larutan indikator bebas mempunyai warna yang berbeda dengan larutan kompleks indikator. Indikator yang banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri adalah:

a. Hitam eriokrom

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 xilenol

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

c. Biru Hidroksi Naftol

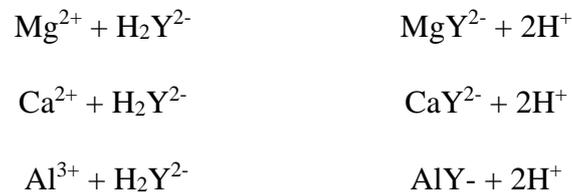
Indikator ini memberikan warna merah sampai lembayung pada daerah pH 12 – 13 dan menjadi biru jernih jika terjadi kelebihan edetat.

Titrasi kompleksometri umumnya dilakukan secara langsung untuk logam yang dengan cepat membentuk senyawa kompleks, sedangkan yang lambat membentuk senyawa kompleks dilakukan titrasi kembali.

Ion logam dapat menerima pasangan elektron dari donor elektron membentuk senyawa koordinasi atau ion kompleks. Zat yang membentuk senyawa kompleks disebut ligan. Ligan merupakan donor pasangan elektron logam merupakan akseptor pasangan elektron.

Jika asam ini dapat direaksikan dengan basa, misalnya NaOH, akan di netralkan dalam berbagai tingkatan menjadi H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , dan akhirnya Y^{4-} .

Asam yang bebas H_4Y dan garam NaH_3Y tidak cukup larut dalam air, sedangkan NaH_2Y melarut dengan baik dalam air. Selama titrasi ion logam dengan Na_2H_2Y selalu terjadi ion hidrogen.



Secara umum dapat ditulis:



Oleh karena terbentuknya ion H^+ selama titrasi, maka untuk mencegah perubahan pH harus dipergunakan larutan penyangga. Dari reaksi diatas terlihat bahwa ion logam bereaksi dengan EDTA dengan perbandingan molar.

Suatu hal penting dalam perkembangan titrasi EDTA, yaitu penemuan indikator logam, yang memungkinkan titrasi ini dilakukan dalam larutan untuk konsentrasi yang sangat encer.

Salah satu jenis reaksi kimia yang dapat digunakan sebagai dasar dalam penentuan secara titrimetri adalah pembentukan suatu zat yang dikenal sebagai senyawa kompleks, yang mempunyai sifat larut dengan baik tetapi hanya sedikit terdisosiasi. Ion logam dapat menerima pasangan elektron dari gugus donor elektron membentuk senyawa koordinasi atau ion kompleks. Ion dalam logam dalam kompleks tersebut dinamakan atom pusat sedangkan zat yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan atom pusat ini disebut ligan, dan gugus yang terikat pada atom pusat disebut bilangan koordinasi.

Contoh:



Dalam kompleks $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ini, perak merupakan atom pusat dengan bilangan koordinasi dua sianida adalah ligannya.

Molekul atau ion yang berfungsi sebagai ligan pada umumnya mempunyai atom elektronegatif seperti nitrogen, oksigen atau halogen. Ligan dalam senyawa kompleks adalah suatu atom atau gugus yang mempunyai satu atau lebih pasangan elektron bebas. Molekul air, amoniak, ion klorida dan ion sianida merupakan contoh dari ligan yang sederhana yang membentuk kompleks dengan banyak ion logam. (*Astin, lukum bahan ajar dasar-dasar kimia analitik 2008*)

1. Titrasi Dengan Ligan Polidentat

Ion logam dengan beberapa ligan polidentat dapat membentuk kompleks yang larut dalam air. Berbeda dengan ligan monodentat yang dapat bereaksi hanya 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).

2. Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Kurva Titrasi

a. pH Larutan

pada bagian 4 telah dituliskan bahwa harga derajat disosiasi EDTA, α_4 , bergantung pada pH larutan seperti pada tabel 10.3 harga α_4 pada berbagai pH dihitung berdasarkan rumusan yang telah diuraikan pada bagian 4. Dari tabel 10.3 terlihat bahwa semakin besar harga pH maka harga α_4 pun semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar harga pH semakin besar konsentrasi Y^{4-} dalam larutan.

Ph	α_4
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$

3,0	$2,5 \times 10^{-11}$
4,0	$3,6 \times 10^{-9}$
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$
6,0	$2,2 \times 10^5$
7,0	$4,8 \times 10^4$
8,0	$5,4 \times 10^{-3}$
9,0	0,052
10,0	0,35
11,0	0,85
12,0	0,98

b. Harga K_f

Pengaruh harga K_f terhadap pM pada pH 7. sebelum titik ekuivalen semua ion logam mempunyai harga pM yang sama karena semua ion logam mempunyai konsentrasi yang sama sedangkan harga K_f belum berpengaruh pada saat ini. Ketika titik ekuivalen tercapai, harga K_f mulai berperan mempengaruhi harga pM.

c. Indikator ion logam

Indikator ion logam adalah suatu zat warna organik yang membentuk kelat berwarna dengan ion logam pada rentang pM. Beberapa kriteria yang perlu dijadikan acuan dalam memilih indikator ion logam antara lain: ikatan zat warna dengan ion logam harus lebih pernah dari pada ikatan ion logam dengan EDTA dan perubahan warna harus mudah diamati mata. (*R.A.DAY Underwood. Analisis kimia kuantitatif*).

Satu-satunya ligan yang laim dipakai pada masa lalu dalam pemeriksaan kimia adala ion sianida CN^- karena sifatnya yang dapa mementuk kompleks yang mantap dengan ion perak dan ion nikel. "Dengan ion perak dan ion sianida mementuk senyala

kompleks perak- sianida dan sedagkan dengan ion nilkel membentuk nikel-sianida. Kendala yang membatasi pemakaian-pemakaian ion sianida dalam titrimetri adalah bahwa ion ini membentuk kompleks secara bertahap dengan ion logam lantaran ion ini merupakan ligan bergigi satu. (Rival, 1995).Titrasi dapat ditentukan dengan adanya penambahan indikator yang berguna sebagai tanda tercapai titik akhir titrasi. Ada lima syarat suatu indikator ion logam dapat digunakan pada pendeteksian visual dari titik-titik akhir yaitu reaksi warna harus sedemikian sehingga sebelum titik akhir bila hampir semua ion logam telah terkomplek sdengan EDTA dan larutan akan berwarna kuat. Kedua, reaksi warna itu haruslah spesifik (khusus) atau sedikitnya selektif. Ketiga, kompleks-indikator logam itu harus memiliki kestabilan yang cukup, kalau tidak, karena disosiasi, tak akan diperoleh perubahan warna yang tajam.Namun, kompleks-indikator logam itu harus kurang stabil dibanding kompleks logam EDTA untuk menjamin agar pada titik akhir, EDTA memindahkan ion-ion logam dari kompleks-indikator logam ke kompleks logam, EDTA harus tajam dan tepat. Kelima, kontras warna antara indicator bebas dan kompleks-indikator logam harus sedemikian sehingga mudah diamati. Indikator harus sangat peka terhadap ion logam, (yaitu terhadap pM) sehingga perubahan warna terjadi sedikit mungkin dengan titik ekuivalen. Terakhir, penentuan Ca dan Mg dapat dilakukan dengan titrasi EDTA, pH untuk titrasi adalah 10 dengan indikator eriochrome black T. Pada pH tinggi, 12 $Mg(OH)_2$ akan mengendap, sehingga EDTA dapat dikonsumsi hanya oleh Ca^{2+} dengan indikator murexide. (Roth, 1998).

3. Prosedur Kerja (Anonim, 2015)

a. Pembuatan Larutan baku EDTA 0,05M

Larutkan 18.605 g EDTA dalam air suling sampai 1 Liter.

b. Pembuatan Larutan

EDTA 0,05 M dengan $MgSO_4$ Timbang saksama 12,325 m $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kemudian dilarutkan dengan air suling dan cukupkan volume sampai 1 Liter. Pipet 10 ml larutan tersebut, tambahkan 100 mL air suling dan 2 ml larutan dapar ammonia pH10 (campuran 17,5g NH_4Cl dengan 142 ml ammonia pekat yang kemudian diencerkan sampai 250 mL air suling). Tambahkan indikator EBT dan titrasidengan larutan EDTA 0,05 M sampai

terjadi perubahan warna dari merah ke biru. Tiap mL EDTA 0,05 M setara dengan 12.319 MgSO₄.

c. Alat yang digunakan

Adapun alat yang digunakan saat praktikum yaitu batang pengaduk, buret, corong, Erlenmeyer 250mL, gelas kimia, gelasukur 5mL %, Pipet tetes, Spatula dan Tabung reaksi.

d. Bahan yang digunakan

Adapun Bahan yang digunakan saat praktikum yaitu aquadest, EDTA (Etil diamin Tetraasetat Dinatrium), Indikator EBT (Eriochrome Black T).

e. Cara Kerja

Pada percobaan Kompleksometri, pertama-tama disiapkan alat dan bahan, kemudian ditimbang 100 mg zink sulfat. Dipasang buret tegak lurus pada statif dan diisi dengan larutan EDTA 0,05 M hingga, volumenya kurang lebih 40 ml. dimasukkan kedalam erlenmeyer, ditambahkan NaOH encer tetes demi tetes sampai terbentuk endapan yang mantap. Kemudian ditambahkan @ ml dapar ammonia pH 10, setelah itu dititrasi dengan EDTA 0,05 M dengan menggunakan indikator EBT NaCl 20 mg hingga terjadi warna biru.

f. Hasil Data

Kelompok	Volume titran
1	8,6 ml
2	8,4ml
3	29,5ml
4	20,5ml

g. Perhitungan

Contoh 1

$$\begin{aligned}\%kadar &= \frac{Viitran \times N \times Beratsetara}{Beratsampel \times Faktorkoreksi} \times 100\% \\ &= \frac{8,6ml \times 0,0867N \times 8,072mg}{100mg \times 0,08N} \times 100\%\end{aligned}$$

BAB XI

Titration Reduksi-Oksidasi

A. Pembahasan

1. Jenis-Jenis Titration Redoks

Titration redoks melibatkan reaksi oksidasi dan reduksi antara titran dan analit. Titration redoks banyak dipergunakan untuk penentuan kadar logam atau senyawa yang bersifat sebagai oksidator atau reduktor. Aplikasi dalam bidang industri misalnya penentuan sulfite dalam minuman anggur dengan menggunakan iodine, atau penentuan kadar alkohol dengan menggunakan kalium dikromat. Beberapa contoh yang lain adalah penentuan asam oksalat dengan menggunakan permanganat, penentuan besi (II) dengan serium (IV), dan sebagainya.

Karena melibatkan reaksi redoks maka pengetahuan tentang penyetaraan reaksi redoks memegang peran penting, selain itu pengetahuan tentang perhitungan sel volta, sifat oksidator dan reduktor juga sangat berperan. Dengan pengetahuan yang cukup baik mengenai semua itu maka perhitungan stoikiometri titration redoks menjadi jauh lebih mudah.

Titration redoks merupakan jenis titration yang paling banyak jenisnya, diantaranya:

- a. Permanganometri
- b. Serimetri
- c. Iodimetri, iodometri, iodatometri
- d. Dikromatometri
- e. Bromometri, bromatometri
- f. Nitrimetri

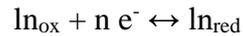
2. Indikator Redoks

Indikator yang umumnya digunakan untuk digunakan dalam titration redoks adalah amilum, yang membentuk kompleks biru dengan iodine. Penampakan warna dari indikator ini sangat spesifik untuk titration ini.

Indikator spesifik lainnya ialah indikator tiosanat yang mana digunakan pada titration Fe (III) sebagai partisipan. Sebagai contoh hilangnya warna merah dari

Fe (III) atau kompleks tiosanat merupakan tanda titik akhir titrasi dengan standar titanium (III).

Indikator redoks yang baik akan memberikan respon terhadap perubahan potensial elektroda suatu sistem. Indikator ini secara substansial lebih banyak digunakan jika dibandingkan dengan indikator yang spesifik. Persamaan kimia dari setengah reaksi dari indikator redoks dapat ditulis sebagai berikut.



Perubahan indikator dari bentuk teroksidasi ke bentuk tereduksi tergantung dari perbandingan konsentrasi sebesar;

$$\text{In}_{\text{red}} / \text{In}_{\text{ox}}$$

Perubahan warna indikator redoks haruslah kira-kira 100 kali perubahan pada perbandingan dari konsentrasi kedua bentuk. Untuk indikator yang menggunakan peralihan warna, titrasi seharusnya dapat menyebabkan perubahan potensial sebesar $0.118/n$ dari suatu sistem.

3. Syarat Indikator redoks

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

Contoh indikator redoks adalah ferroin Tris (1, 10 phenanthroline) iron (II) Sulfate yang dipakai untuk titrasi Besi (II) dengan Ce (IV), dimana bentuk teroksidasi ferroin berwarna biru muda dan bentuk tereduksinya berwarna merah darah.

Dengan syarat reaksi tidak melibatkan ion poliatomik seperti CrO_4^{2-} dan tidak melibatkan ion hydrogen. Indeks 1 untuk setengah reaksi oksidasi dan 2 untuk setengah reaksi reduksi.

Kurva titrasi dibuat dengan mengplotkan potensial larutan terhadap volume larutan titrant yang ditambahkan (modifikasi alat dapat dilihat pada gambar) dimana 1 merupakan elektroda untuk mengukur potensial atau dapat berupa pH meter, dan 2 merupakan alat untuk tempat titrant. Setelah titrant ditambahkan maka larutan diaduk dengan stir magnetic agar reaksi berjalan merata dan cepat.

4. Pemahaman Metode Permanganometri, Serimetri, Iodo-Iodimetri, Bromato-Bromometri, Iodatometri, Bikromatometri Dan Nitritometri

a. Metode permanganometri

Permanganometri adalah titrasi redoks yang menggunakan KMnO_4 (oksidator kuat) sebagai titran. Dalam permanganometri tidak diperlukan indikator, karena titran bertindak sebagai indikator (auto indikator). Kalium permanganat bukan larutan baku primer, maka larutan KMnO_4 harus distandarisasi, antara lain dengan arsen (III) oksida (As_2O_3) dan Natrium oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Permanganometri dapat digunakan untuk penentuan kadar besi, kalsium dan hidrogen peroksida. Pada penentuan besi, pada bijih besi mula-mula dilarutkan dalam asam klorida, kemudian semua besi direduksi menjadi Fe^{2+} , baru dititrasi secara permanganometri. Sedangkan pada penetapan kalsium, mula-mula kalsium diendapkan sebagai kalsium oksalat kemudian endapan dilarutkan dan oksalatnya dititrasi dengan permanganat.

Permanganometri merupakan metode titrasi dengan menggunakan kalium permanganat, yang merupakan oksidator kuat sebagai titran. Titrasi ini didasarkan atas titrasi reduksi dan oksidasi atau redoks. Kalium permanganat telah digunakan sebagai pengoksidasi secara meluas lebih dari 100 tahun. Reagensia ini mudah diperoleh, murah dan tidak memerlukan indikator kecuali bila digunakan larutan yang sangat encer. Permanganat bereaksi secara beraneka, karena mangan dapat memiliki keadaan oksidasi +2, +3, +4, +6, dan +7. Larutan permanganat berwarna ungu, jika titrasi dilakukan untuk larutan yang tidak berwarna, indikator tidak diperlukan. Namun jika larutan permanganat yang kita gunakan encer, maka penambahan indikator dapat dilakukan. Beberapa indikator yang dapat dipergunakan seperti feroin, asam N-fenil antranilat.

Dalam suasana asam atau $[\text{H}^+] \geq 0,1 \text{ N}$, ion permanganat mengalami reduksi menjadi ion mangan (II) sesuai reaksi: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $E_o = 1,51 \text{ Volt}$. Dalam suasana netral, ion permanganat mengalami reduksi menjadi mangan dioksida seperti reaksi berikut: $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ +$

$3e^- \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ E}_0 = 1,70 \text{ Volt}$. Dan dalam suasana basa atau $[\text{OH}^-] \geq 0,1 \text{ N}$, ion permanganat akan mengalami reduksi sebagai berikut: $\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} \text{ E}_0 = 0,56 \text{ Volt}$

b. Serimetri

Serimetri adalah penetapan kadar reduktor dengan menggunakan larutan serium (IV) sulfat sebagai titran. Titrasi dapat dilakukan dalam suasana asam, karena dalam suasana netral terdapat endapan serium (IV) hidroksida atau garamnya.

Serium dapat berada dalam 2 tingkat oksidasi, yaitu +4 dan +3. dalam tingkat oksidasi +4 merupakan oksidator kuat, $\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. Ion seri sebagai pentitrasi biasanya digunakan dalam larutan asam kuat karena dalam larutan asam lemah akan mengalami hidrolisis. Keuntungan senyawa seri sebagai oksidator adalah:

- 1) Hanya ada satu tingkat valensi yaitu ion seri (III) (Ce^{3+}), pada waktu ion seri (IV) direduksi, hingga stokiometri tertentu dan sederhana.
- 2) Merupakan oksidator kuat dan intensitas daya oksidasi dapat diubah dengan pemilihan asam yang digunakan.
- 3) Larutan asam sulfat ion seri (IV) adalah sangat stabil dan dapat disimpan lama tanpa mengalami perubahan konsentrasi. Larutan dalam asam nitrit atau asam perklorat terurai lambat.
- 4) Ion klorida dalam konsentrasi sedang, tidak langsung teroksidasi walaupun dengan adanya besi. Larutan seri dalam asam klorida tidak stabil jika konsentrasi asamnya lebih dari 1N.

Walaupun ion seri (IV) berwarna kuning, warna ini tidak menyebabkan keukuran pada pembacaan buret, terkecuali jika konsentrasinya lebih besar dari 0,1 N ion besi (III) tidak berwarna.

c. Indometri

Iodometri adalah analisa titrimetrik yang secara tidak langsung untuk zat yang bersifat oksidator seperti besi III, tembaga II, dimana zat ini akan mengoksidasi iodida yang ditambahkan membentuk iodin. Iodin yang terbentuk akan ditentukan dengan menggunakan larutan baku tiosulfat .
 $\text{Oksidator} + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{eI}_2 + \text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

Dalam menggunakan metode iodometrik kita menggunakan indikator kanji dimana warna dari sebuah larutan iodin 0,1 N cukup intens sehingga iodin dapat bertindak sebagai indikator bagi dirinya sendiri. Iodin juga memberikan warna ungu atau violet yang intens untuk zat-zat pelarut seperti karbon tetra korida dan kloroform. Namun demikian larutan dari kanji lebih umum dipergunakan, karena warna biru gelap dari kompleks iodin–kanji bertindak sebagai suatu tes yang amat sensitiv untuk iodin.

Dalam beberapa proses tak langsung banyak agen pengoksid yang kuat dapat dianalisis dengan menambahkan kalium iodida berlebih dan mentitrasi iodin yang dibebaskan. Karena banyak agen pengoksid yang membutuhkan larutan asam untuk bereaksi dengan iodin, Natrium tiosulfat biasanya digunakan sebagai titrannya. Titrasi dengan arsenik membutuhkan larutan yang sedikit alkalin.

Dalam larutan yang sedikit alkalin atau netral, oksidasi menjadi sulfat tidak muncul terutama jika iodin dipergunakan sebagai titran. Banyak agen pengoksid kuat, seperti garam permanganat, garam dikromat yang mengoksid tiosulfat menjadi sulfat, namun reaksinya tidak kuantitatif.

Pada penentuan iodometrik ada banyak aplikasi proses iodometrik seperti tembaga banyak digunakan baik untuk biji maupun paduannya metode ini memberikan hasil yang lebih sempurna dan cepat daripada penentuan elektrolit tembaga.

d. Iodimetri

Iodimetri merupakan titrasi langsung dan merupakan metoda penentuan atau penetapan kuantitatif yang pada dasar penentuannya adalah jumlah I_2 yang bereaksi dengan sample atau terbentuk dari hasil reaksi antara sample dengan ion iodida .Iodimetri adalah titrasi redoks dengan I_2 sebagai penitar. Dalam reaksi redoks harus selalu ada oksidator dan reduktor ,sebab bila suatu unsur bertambah bilangan oksidasinya (melepaskan electron), maka harus ada suatu unsur yang bilangan oksidasinya berkurang atau turun (menangkap electron) ,jadi tidak mungkin hanya ada oksidator saja ataupun reduktor saja. Dalam metoda analisis ini , analat dioksidasikan

oleh I₂ , sehingga I₂ tereduksi menjadi ion iodida: A (Reduktor) + I₂ → A (Teroksidasi) + 2 I⁻. Iod merupakan oksidator yang tidak terlalu kuat (lemah), sehingga hanya zat-zat yang merupakan reduktor kuat yang dapat dititrasi. Indikator yang digunakan adalah amilum yang akan memberikan warna biru pada titik akhir penitaran. I₂ + 2 e⁻ → 2 I⁻. Iod merupakan zat padat yang sukar larut dalam air (0,00134 mol/L) pada 25°C , namun sangat larut dalam larutan yang mengandung ion iodide. Iod membentuk kompleks triiodida dengan iodida: I₂ + I⁻ → I₃⁻. Ion cenderung di hidrolisis membentuk asam iodide dan hipoiodit: I₂ + H₂O → HIO + H⁺ + I⁻. Larutan standar iod harus disimpan dalam botol gelap untuk mencegah peruraian HIO oleh cahaya matahari. 2HIO → 2 H⁺ + 2 I⁻ + O₂ (g). Warna larutan iod 0,1 N cukup tua sehingga iod dapat bertindak sendiri sebagai indikator . Iod juga memberikan suatu warna ungu atau lembayung pada pelarut seperti CCl₄ atau kloroform, dan kadang-kadang itu digunakan untuk mendeteksi titik akhir. Namun lebih lazim digunakan suatu larutan kanji, karena warna biru tua kompleks pati-iod berperan sebagai uji kepekaan terhadap iod. Kepekaan itu lebih besar dalam larutan sedikit asam dari pada dalam larutan netral dan lebih besar dengan adanya ion iodida . Molekul iod diikat pada permukaan beta amilosa, suatu konstituen kanji.

Larutan iod merupakan larutan yang tidak stabil , sehingga perlu distandarisasi berulang kali. Sebagai Oksidator lemah, iod tidak dapat bereaksi terlalu sempurna, karena itu harus dibuat kondisi yang menggeser kesetimbangan kearah hasil reaksi antara lain dengan mengatur pH atau dengan menambahkan bahan pengkompleks.

Larutan iod sering distandardisasi dengan larutan Na₂S₂O₃ . selain itu bahan baku primer yang paling banyak digunakan ialah As₂O₃ pada pH tengah, Berdasarkan reaksi :





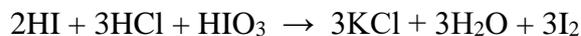
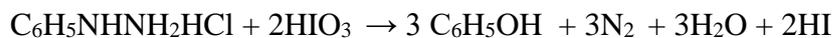
Reaksi diatas menunjukkan, bahwa sebenarnya iod terlalu lemah untuk mengoksidasi H_3AsO_4 . Namun dengan mentitrasi pada pH cukup tinggi, maka kesetimbangan digeser kekanan (H^+ yang terbentuk diikat oleh OH^- dalam larutan yang berkelebihan OH^- itu). Pada umumnya pH tersebut diantara 7 dan 9, tidak terlalu basa, karena akan mendorong disproportionasi I_2 terlalu banyak. Untuk mengatur pH tersebut, larutan yang agak asam dijenuhi dengan NaHCO_3 yang akan menghasilkan penahan dengan pH antara 7 dan 8.

f. Iodatometri

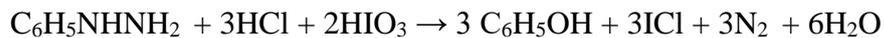
Larutan baku: KIO_3 (oksidator kuat)

Contoh yang dapat dititrasi:

- 1) KI
- 2) Fenilhidrazin HCl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2\text{HCl}$)
- 3) Susana asam lemah

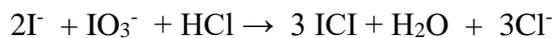


- 4) Suasana asam kuat



- 5) Penentuan KI secara iodatometri metode **ANDREWS**

Zat + HCl pekat dititrasi dengan KIO_3



indikator : $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$

g. Bromato-bromometri

Bromometri: larutan baku Br_2 sebagai pereaksi (seperti I_2).

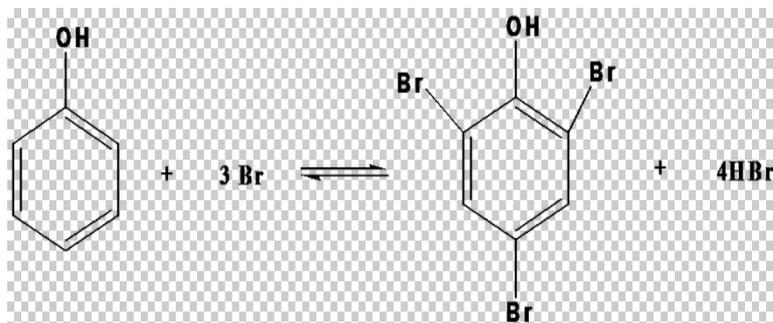
Bromatometri: larutan baku KBrO_3 . Bromometri tidak pernah dilakukan titrasi langsung dengan Br_2 untuk senyawa obat tetapi sering dilakukan titrasi tidak langsung.

- 1) Ditambahkan Br_2 berlebih dalam sistem larutan asam.
- 2) Tambahkan KI, diamkan beberapa waktu (5 – 15').
- 3) Br_2 yang terjadi titrasi kembali dengan $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Penggunaan Br_2 sebagai reagen sudah berkurang karena mudah menguap sehingga selama titrasi normalitas selalu berubah sehingga Br_2 dibuat segar (r.p : recenter paratus) dalam pelarutnya dengan penambahan KBrO_3 dan KBr_2 , sehingga diperoleh Br_2 yang langsung bereaksi dengan sampelnya sehingga tidak menguap. Metode bromatometri merupakan titrasi langsung dengan KBrO_3 . Keuntungan : KBrO_3 merupakan baku primer . Tipe-tipe reaksi yang terjadi dalam brometri dan bromatometri:

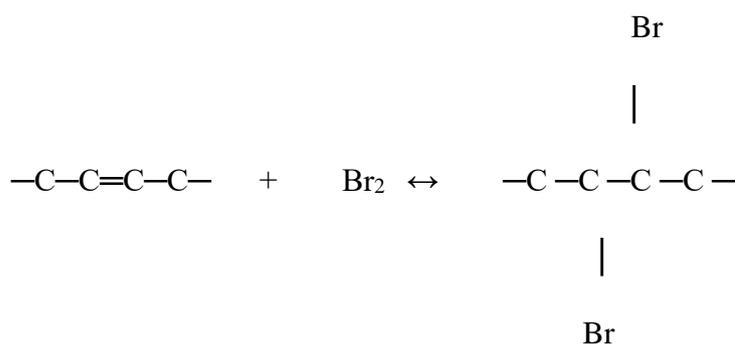
i. Reaksi Substitusi

- a) Untuk senyawa fenol dan turunannya.
- b) Untuk senyawa amin aromatis dan turunannya.



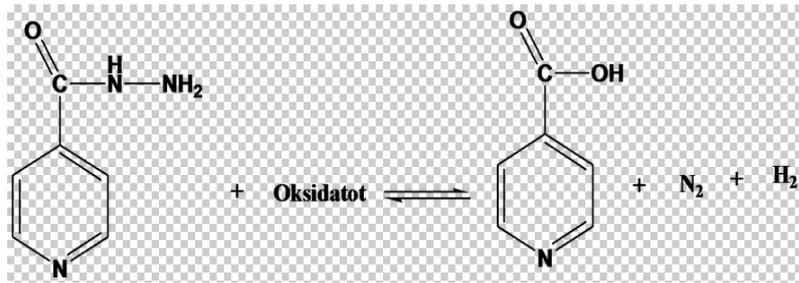
ii. Reaksi Adisi

Terjadi pada senyawa obat yang mengandung gugus tidak jenuh (titrasi langsung).



iii. Reaksi Oksidasi

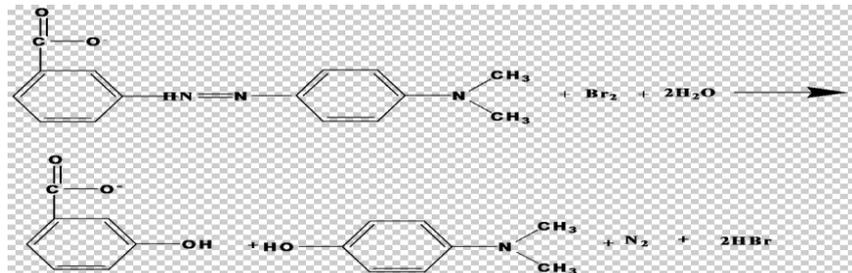
Terjadi pada senyawa obat dengan gugus fungsi yang mudah dioksidasi, misalnya Vitamin C, Isoniazid.



Cara Titrasi:

1) Titrasi langsung dengan KBrO_3 (Metoda Wajahn)

Sampel dalam air + HCl + KBr panaskan \rightarrow titrasi dengan KBrO_3 . Indikator 23: metil merah (sebetulnya merupakan indikator asam basa), merupakan indikator redoks destruktif dan irreversibel.



Metil red rusak/terdestruksi oleh $\text{Br}_2 \rightarrow$ tidak berwarna. Indikator lain : jingga metil. Dapat juga dipakai indikator redoks biasa yang reversibel, contoh:

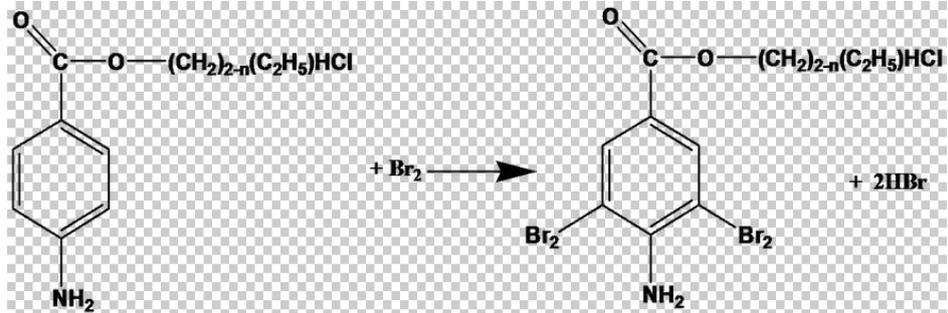
- a) α - naftolflavon dari hijau daun \rightarrow coklat seperti karat
- b) p - etoksikrisoidin HCl dari merah \rightarrow kuning
- c) kuinolin kuning dari kuning \rightarrow tidak berwarna

2) Titrasi tidak langsung

- a) Sampel + KBr + KBrO_3 + HCl , diamkan 5-15 menit + $\text{KI} \rightarrow \text{I}_2$. I_2 yang terbentuk titrasi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- b) Sampel + HCl + KBrO_3 + HCl + Na-arsenit (Na_2AsO_3), kocok sampai endapan larut, titrasi dengan KBrO_3 dengan indikator metil merah.

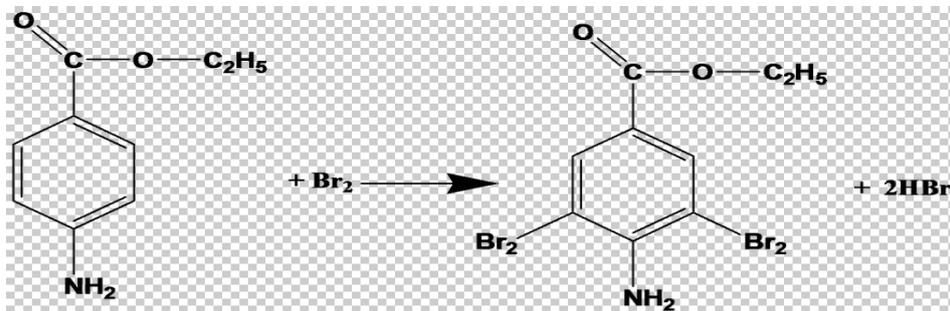
Contoh senyawa obat yang ditirasi dengan cara ini:

1. Novakain (Prokain HCl)



Hasil reaksi Novakain dengan Br_2 memberikan reaksi yang mengendap sehingga tidak dititrasi secara langsung karena yang mengendap akan mengabsorpsi indikator sehingga dipakai cara nomor b (ditambah Na_2AsO_3). $\text{Na}_2\text{AsO}_3 + \text{KBrO}_3 \text{ berlebih} + \text{HCl} \rightarrow \text{KBr} + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$

2. Benzokain (Anestesisin)



Macam-macam indikator yang biasa digunakan:

- a) Metil orange : merah – kuning
- b) Metil red : pink – tak berwarna
- c) Bordeaux : merah tua – tak berwarna
- d) Fuchsin : merah kuning – tak berwarna
- e) Quinolin Yellow : kuning – tak berwarna
- f) Amilum : biru – tak berwarna

g) Naftol – blue back

h. Dikromatometri

Dikromatometri adalah titrasi redoks yang menggunakan senyawa dikromat sebagai oksidator. Senyawa dikromat merupakan oksidator kuat, tetapi lebih lemah dari permanganat. Kalium dikromat merupakan standar primer. Penggunaan utama dikromatometri adalah untuk penentuan besi (II) dalam asam klorida.

i. Nitritometri

Penetapan kadar zat dengan jalan titrasi menggunakan natrium nitrit sebagai titran dinamakan nitritometri. Titrasi ini digunakan untuk penetapan kadar amina primer aromatik berdasarkan reaksi pembentukan garam diazonium dengan asam nitrit pada suhu di bawah 15°C. Dalam kondisi terkontrol, reaksi tersebut berlangsung secara kuantitatif. Oleh karena reaksi tersebut tidak begitu cepat maka titrasi dilakukan perlahan-lahan. Untuk menjaga suhu di bawah 15°C dapat digunakan pecahan es atau sirkulator. Di atas 15°C, garam diazonium yang terbentuk akan terhidrolisa menjadi fenol.

5. Oksidimetri

Salah satu jenis reaksi kimia yang digunakan analisis volumetri adalah reaksi oksidasi reduksi, yang di kenal dengan istilah oksidimetri. jenis reaksi ini melibatkan adanya transfer elektron antara *oksidator* dan *reduktor*. Ada dua cara perhitungan reaksi oksidasi reduksi:

- Berdasarkan atas mol pada persamaan stoikiometri
- Berdasarkan cacah elektron yang terlibat dalam senyawa oksidator yang dikenal dengan berat ekuivalen.

Dalam golongan ini termasuk peniteran kalium permanganat, KMnO_4 . Kadang-kadang dipergunakan pengoksida-pengoksida lain, misalnya kalium dikromat. Dalam lingkungan asam dua molekul permanganat dapat melepaskan lima atom oksigen (bila ada zat yang dapat dioksidasi oleh oksige itu).



Karena larutan KMnO_4 mempunyai warna tersendiri maka tidak diperlukan penunjuk. Satu tetes larutan KMnO_4 0,1 N dalam 200 ml air akan menghasilkan

warna. Supaya larutan KMnO_4 yang baru dibuat tidak berubah titarnya, harus dibiarkan dulu selama 1 minggu. Selama itu zat-zat organik yang masih terkandung dalam larutan itu akan dioksidasi, sehingga terbentuk MnO_2 .



MnO_2 yang terbentuk itu merupakan katalis bagi peruraian lebih lanjut. Setelah dibiarkan selama 1 minggu, larutan disaring melalui penyaring abses atau penyaring kaca masir, kemudian larutan disimpan dalam botol berwarna coklat. Supaya reaksi dengan larutan KMnO_4 berlangsung cepat, biasanya penetralan dilakukan dalam keadaan panas, 60°C . Untuk mengasamkan larutan, hendaknya dipergunakan asam sulfat. Setiap reaksi oksidasi reduksi antara ion-ion dalam larutan dapat digunakan dalam analisis volumetri jika memenuhi syarat berikut:

- a. Dalam keadaan tertentu harus hanya satu reaksi yang terjadi.
- b. Pada titik ekuivalensi reaksi harus berkesudahan.
- c. Harus ada indikator untuk menunjukkan titik akhir titrasi

Salah satu jenis titrasi oksidimetri yaitu, permanganometri. Permanganometri adalah salah satu tipe reaksi oksidasi reduksi dimana titrasi ini menggunakan KMnO_4 sebagai titran. (*Astin Lukum 2008. Bahan ajar dasar-dasar kimia analitik*).

BAB XII

Titration to Form a Precipitate by the Mohr, Volhard & Fajans Methods

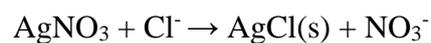
A. Discussion

1. General Theory

Precipitation titration is one of the groups of titration in which the reaction product is a precipitate or a salt that is insoluble. The basic principle is the precipitation reaction that quickly reaches equilibrium at each addition of titrant, there is no indicator that interferes and is needed to see the end point of titration. Only precipitation reactions that can be used in titration (Khopkar, 1990).

The term Argentometry is derived from the Latin word Argentum, which means silver. So, argentometry is one of the ways to determine the concentration of a substance in a solution by titration based on the formation of a precipitate with silver ions (Ag⁺). In argentometry titration, the substance to be examined that has been added with an indicator is mixed with a standard silver nitrate solution (AgNO₃). By measuring the volume of standard solution used, the concentration of silver ions (Ag⁺) in the sample solution can be determined (Underwood, 1992).

Argentometry is a general method for determining the concentration of halides and other compounds that form a precipitate with silver nitrate (AgNO₃) in a certain medium. The method of argentometry is also called precipitation method because in argentometry it requires the formation of a compound that is relatively insoluble or a precipitate. The reaction that underlies argentometry is: (Gandjar, 2007).



Precipitation titration or argentometry is based on the occurrence of precipitation reaction, which is done by adding a standard solution of a substance that is known to the solution of a substance to be titrated. The end point is reached when all the titrant has formed a precipitate (Roth, H.J: 1998).

Metode-metode dalam titrasi argentometri antara lain metode Mohr, Volhard, K. Fajans dan Liebig. Metode Mohr yaitu metode yang digunakan untuk menetapkan kadar klorida dan bromida dalam suasana netral dengan larutan baku perak nitrat dengan penambahan larutan kalium kromat sebagai indikator. Metode Volhard yaitu metode yang digunakan untuk menetapkan kadar klorida, bromida dan iodida dalam suasana asam. Metode K. Fajans merupakan metode yang menggunakan indikator adsorpsi, sebagai kenyataan bahwa pada titik ekuivalen indikator teradsorpsi oleh endapan. Metode Liebig merupakan metode yang titik akhir titrasi tidak ditentukan dengan indikator, akan tetapi ditunjukkan dengan terjadinya kekeruhan (Fatah, 1982).

Ada tiga tipe titik akhir yang digunakan untuk titrasi dengan AgNO_3 yaitu: Potensiometri, Amperometri, dan Indikator kimia. Titik akhir potensiometri didasarkan pada potensial elektrode perak yang dicelupkan ke dalam larutan analit. Titik akhir amperometri melibatkan penentuan arus yang diteruskan antara sepasang mikroelektrode perak dalam larutan analit (Skogg, 1965).

Titik akhir yang dihasilkan indikator kimia, biasanya terdiri dari perubahan warna/muncul/tidaknya kekeruhan dalam larutan yang dititrasi. Syarat indikator untuk titrasi pengendapan analog dengan indikator titrasi netralisasi, yaitu : (Skogg, 1965).

- a) Perubahan warna harus terjadi terbatas dalam range pada p-fungsi dari reagen / analit.
- b) Perubahan Warna harus terjadi dalam bagian dari kurva titrasi untuk analit.

Argentometri dimana terbentuk endapan (ada juga argentometri yang tergolong pembentukan kompleks) dibedakan atas 3 macam berdasarkan indikator yang dipakai untuk penentuan titik akhir, yaitu : Berdasarkan pada indikator yang digunakan, argentometri dapat dibedakan atas :

a. Metode Volhard

Perak dapat ditetapkan secara teliti dalam suasana asam dengan larutan baku kalium atau amonium tiosianat yang mempunyai hasil kelarutan $7,1 \times 10^{13}$. Kelebihan tiosianat dapat ditetapkan secara jelas dengan garam

besi (III) nitrat atau besi (III) amonium sulfat sebagai indikator yang membentuk warna merah dari kompleks besi (III)-tiosianat dalam lingkungan asam nitrat 0,5 – 1,5N. Titrasi ini harus dilakukan dalam suasana asam, sebab ion besi (III) akan diendapkan menjadi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jika suasananya basa, sehingga titik akhi tidak dapat ditunjukkan. pH larutan harus dibawah 3. Pada titrasi ini terjadi perubahan warna 0,7 – 1% sebelum titik ekivalen. Untuk mendapatkan hasil yang teliti pada waktu akan dicapai titik akhir, titrasi digojog kuat-kuat supaya ion perak yang diabsorpsi oleh endapan perak tiosianat dapat bereaksi dengan tiosianat. Metode Volhard dapat digunakan untuk menetapkan kadar klorida, bromide, dan iodide dalam suasana asam. Caranya dengan menambahkan larutan baku perak nitrat berlebihan, kemudian kelebihan baku perak nitrat dititrasi kembali dengan larutan baku tiosianat (Gandjar dan Rohman, 2007).

b. Metode K. Fajans

Pada metode ini digunakan indikator adsorpsi, yang mana pada titik ekivalen, indikator teradsorpsi oleh endapan. Indikator ini tidak memberikan perubahan warna kepada larutan, tetapi pada permukaan endapan (Gandjar dan Rohman, 2007).

Hal-hal yang perlu diperhatikan dalam metode ini ialah, endapan harus dijaga sedapat mungkin dalam bentuk koloid. Garam netral dalam jumlah besar dan ion bervalensi banyak harus dihindarkan karena mempunyai daya mengkoagulasi. Larutan tidak boleh terlalu encer karena endapan yang terbentuk sedikit sekali sehingga mengakibatkan perubahan warna indikator tidak jelas. Ion indikator harus teradsorpsi sebelum tercapai titik ekivalen, tetapi harus segera teradsorpsi kuat setelah tercapai titik ekivalen. Ion indikator tidak boleh teradsorpsi sangat kuat, seperti misalnya pada titrasi klorida dengan indikator eosin, yang mana indikator teradsorpsi lebih dulu sebelum titik ekivalen tercapai (Gandjar dan Rohman, 2007).

Fluoresein adalah sebuah asam organik lemah, yang bisa disebut dengan HFI. Ketika fluoresein ditambahkan ke dalam botol titrasi, anion FI^- tidak diadsorpsi oleh koloid perak klorida selama ion-ion klorida berlebih. Ketika ion-ion perak berlebih, ion-ion FI^- dapat tertarik ke permukaan

partikel-partikel yang bermuatan positif. Agregat yang dihasilkannya berwarna merah jambu, dan warna ini cukup kuat bagi indikator visual.

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

Faktor-faktor ini antara lain (Day and Underwood, 2002):

- 2) AgCl seharusnya tidak diperkenankan untuk mengental menjadi partikel-partikel besar pada titik ekuivalen, mengingat hal ini akan menurunkan secara drastis permukaan yang tersedia untuk adsorpsi dari indikator. Sebuah koloid pelindung, seperti dekstrin, harus ditambahkan untuk menjaga endapan tersebar luas. Dengan kehadiran dekstrin perubahan warna dapat diulang, dan jika titik akhir terlampaui, dapat dititrasi ulang dengan sebuah larutan klorida standar.
- 3) Adsorpsi dengan indikator seharusnya dimulai sesaat sebelum titik ekuivalen dan meningkat secara cepat pada titik ekuivalen. Beberapa indikator yang tidak cocok teradsorpsi secara kuat indikator tersebut mereka sebenarnya menggantikan ion utama yang diadsorpsi jauh sebelum titik ekuivalen tersebut dicapai.
- 4) pH dari media titrasi harus dikontrol untuk menjamin sebuah konsentrasi ion dari indikator asam lemah atau basa lemah tersedia cukup. Fluoresein, sebagai contoh, mempunyai K_a sekitar 10^{-7} , dan dalam larutan-larutan yang lebih asam dari pH 7, konsentrasi ion-ion FI^- sangat kecil sehingga tidak ada perubahan warna yang dapat diamati. Fluoresein hanya dapat dipergunakan dalam skala pH sekitar 7 sampai 10. Diklorofluoresein mempunyai K_a sekitar 10^{-4} dan dapat dipergunakan dalam skala pH 4 sampai 10.
- 5) Amat disarankan bahwa ion indikator bermuatan berlawanan dengan ion yang ditambahkan sebagai titran. Adsorpsi dari indikator kemudian tidak akan terjadi sampai ada kelebihan titran.

c. Metode Mohr

Metode ini dapat digunakan untuk menetapkan kadar klorida dan bromide dalam suasana netral dengan larutan baku 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 (Gandjar dan Rohman, 2007).

Cara yang mudah untuk membuat larutan netral dari larutan yang asam adalah dengan menambahkan CaCO_3 atau NaHCO_3 secara berlebihan. Untuk larutan yang alkalis, diasamkan dulu dengan asam asetat kemudian ditambah sedikit berlebihan CaCO_3 . (Gandjar dan Rohman, 2007)

Kerugian metode Mohr adalah:

- 1) 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 akan mengadsorpsi ion kromat, sehingga memberikan titik akhir yang kacau.
- 2) Adanya ion-ion seperti sulfide, fosfat, dan arsenat juga akan mengendap.
- 3) Titik akhir kurang sensitif jika menggunakan larutan yang encer.
- 4) Ion-ion yang diadsorpsi 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 perak iodida (AgI) akan muncul (Gandjar dan Rohman, 2007).

Perbedaan metode Mohr , Volhard, dan Fajans

	Metode Mohr	Metode volhard	Metode fajans
Pinsip dasar	titrasi larutan ion Cl^- oleh larutan baku AgNO_3 , indicator K_2CrO_4	Larutan sampel Cl^- , Br^- , I^-/SCN^- diperlakukan dengan larutan baku AgNO_3 berlebih. Kelebihan dititrasi kembali dengan KSCN	Larutan sampel Cl^- , Br^- , I^-/SCN^- dititrasai dengan larutan baku AgNO_3

Indicator	Larutan K_2CrO_4 , (titran ialah $AgNO_3$)	larutan Fe^{3+} /larutan $Fe(II)$, (titran ialah $KSCN$ atau NH_4SCN)	Indicator adsorbs seperti cosin fluorosein, difluorosein
Persamaan reaksi	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ $Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$ (coklat kemerahan)	$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX \downarrow$ $Ag^+ + SCN^- \rightarrow Ag_2SCN \downarrow$ (putih) $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$ merah darah	$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX$ $AgX//Ag^+ + \text{cosin}$, $AgX/Ag\text{-cosinat}$ (biru kemerahan).
Syarat	$[CrO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-2} M$ $[CrO_4^{2-}] > 1.1 \times 10^{-2} M$ Terjadi sebelum TE dan sebaliknya. $pH=6-8$ Jika $pH < 6$ $[CrO_4^{2-}]$ berkurang. $2H^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow 2HCrO_4^-$ $Cr_2O_7^{2-} + H^+$. Jika $pH > 10$ akan membentuk $AgOH / Ag_2O$	Dalam suasana asam nitrat. khusus penentuan I^- indicator baru diberikaan setelah ion I^- mengendap semua, karena I^- dapat dioksidasikan oleh Fe^{3+}	Adsorbs harus terjadi sesudah TE. Tida ada garam lain yang menyebabkan koagulasi. Dapat digunakan pada $pH=4$. Endapan berupa koloidal.
Penggunaan	Penentuan Cl^- atau Br^- , I^- tak dapat ditentukan karena I^- terabsorbsi kuat oleh endapan, sama untuk SCN^- .	Penentuan Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	Penentuan Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-

2. Prosedur Kerja (Anonim : 2105)

a. Pembuatan Larutan Baku $AgNO_3$ 0,1 N

Ditimbang dengan teliti 11 – 12 g $AgNO_3$ murni dalam cawan. Diapanakan dalam oven pada suhu 100 – 110°C selama 1 jam, kemudian didinginkan dalam eksikator. Ditimbang dengan teliti $AgNO_3$ yang telah

dingin sebanyak 8,5 g dengan memakai botol timbang. Dipindahkan ke dalam gelas piala dan dilarutkan dengan 50 mL air suling, diaduk hingga homogeny. Dipindahkan ke dalam labu ukur 500 mL, ditambahkan air suling sampai batas.kemudian dipindahkan dalam botol yang telah diberi etiket.

b. Pembakuan Larutan AgNO_3 N dengan NaCl

Ditimbang 4 g NaCl murni dalam gelas arloji, dikeringkan dalam oven pada suhu $105 - 110^\circ\text{C}$ selama 2 jam. Didiginkan dalam eksikator, hingga suhu sama dengan suhu udara luar. Ditimbang dengan teliti 2,92 g NaCl dengan memakai botol timbang. Dipindahkan dalam labu ukur 500 mL melalui corong. Botol timbang dibilas dengan air suling hingga bersih lalu hasil bilasan dimasukan ke dalam labu ukur, dikocok hingga homogen, diencerkan dengan air suling sampai volume larutan 500 mL sambil dikocok hingga homogeny. Dipipet 25 larutan, dimasukkan dalam Erlenmeyer, lalu ditambahkan 0,5 – 1 mL larutan K_2CrO_4 5 %. Larutan baku AgNO_3 yang telah ditentukan Normalitasnya dimasukkan ke dalam buret. Titrasi dengan NaCl yang berada dalam Erlenmeyer dengan larutan AgNO_3 sambil dikocok. Ttrasi berakhir setelah terjadi perubahan warna dari kuning menjadi coklat merah (merah keruh). Ulangi titrasi sampai 3 kali kemudian hasilnya dirata – ratakan. Tiap mL AgNO_3 0,1 N setara dengan 5,85 mg NaCl

c. Penentuan Kadar Natrium Klorida

Ditimbang saksama 250 mg zat uji, kemudian dilarutkan dalam Erlenmeyer dengan 10 mL air suling. Tambahkan indikator K_2CrO_4 5% 3 tetes dan titrasi dengan larutan baku AgNO_3 0,1 N sampai terbentuk endapan kemerah – merahan. Tiap mL AgNO_3 0,1 N setara dengan 5,85 mg NaCl .

BAB XIII

TITRASI KOMPLEKSOMETRI

A. Pembahasan

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 di donorkan pada logam. Ligan yang banyak digunakan adalah dinatrium etilen, dianida tetraasetat (Na_2EDTA).

Kompleks yang dimaksud disini adalah kompleks yang dibentuk melalui reaksi ion logam, sebuah kation, dengan sebuah anion atau molekul netral. Titrasi kompleksometri juga dikenal sebagai reaksi yang meliputi reaksi pembentukan molekul netral yang terdisosiasi dalam larutan. Persyaratan mendasar terbentuknya kompleks adalah mempunyai tingkat kelarutan tinggi.

Kompleksometri juga merupakan jenis titrasi dimana titran dan titrat saling mengkompleks, membentuk hasil berupa kompleks. Titrasi kompleksometri adalah titrasi berdasarkan pembentukan senyawa kompleks antara kation dengan zat pembentuk kompleks. Salah satu zat pembentuk kompleks yang banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri adalah garam dinatrium etilendiamina tetraasetat (dinatrium EDTA). Titrasi dapat ditentukan dengan adanya penambahan indikator yang berguna sebagai tanda tercapai titik akhir titrasi. Ada beberapa syarat suatu indikator ion logam dapat digunakan pada pendeteksian visual dari titik-titik akhir yaitu :

a. Mudah dalam penglihatan

Reaksi warna harus sedemikian sehingga sebelum titik akhir, bila hampir semua ion logam telah berkompleks dengan EDTA, larutan akan berwarna kuat.

b. Spesifik

Reaksi warna itu haruslah spesifik (khusus), atau sedikitnya selektif.

c. Stabil

Kompleks indikator logam tersebut harus memiliki kestabilan yang cukup, karena jika tidak, akan terjadi disosiasi dan tak akan diperoleh perubahan warna yang tajam. Namun, kompleks-indikator logam itu harus kurang stabil dibanding kompleks logam-EDTA untuk menjamin agar pada titik akhir, EDTA

memindahkan ion-ion logam dari kompleks-indikator logam ke kompleks logam-EDTA harus tajam dan cepat.

d. Peka

Kontras warna antara indikator bebas dan kompleks-indikator logam harus sedemikian sehingga mudah diamati. Indikator harus sangat peka terhadap ion logam (yaitu, terhadap M) sehingga perubahan warna terjadi sedikit mungkin dengan titik ekuivalen.

Titration kompleksometri adalah salah satu metode kuantitatif dengan memanfaatkan reaksi kompleks antara ligan dengan ion logam utamanya, yang umum di Indonesia EDTA (disodium ethylenediaminetetraacetat/ tritriplex/ komplekson, dll).

Kompleksometri merupakan jenis titrasi dimana titran dan titrat saling mengkompleks, membentuk hasil berupa kompleks. Reaksi-reaksi pembentukan kompleks atau yang menyangkut kompleks banyak sekali dan penerapannya juga banyak, tidak hanya dalam titrasi. Karena itu perlu pengertian yang cukup luas tentang kompleks, sekalipun disini pertama-tama akan diterapkan pada titrasi. Contoh reaksi titrasi kompleksometri:



Salah satu tipe reaksi kimia yang berlaku sebagai dasar penentuan titrimetri melibatkan pembentukan (formasi) kompleks atau ion kompleks yang larut namun sedikit terdisosiasi. Kompleks yang dimaksud di sini adalah kompleks yang dibentuk melalui reaksi ion logam, sebuah kation, dengan sebuah anion atau molekul netral.

Titration kompleksometri juga dikenal sebagai reaksi yang meliputi reaksi pembentukan ion-ion kompleks ataupun pembentukan molekul netral yang terdisosiasi dalam larutan. Persyaratan mendasar terbentuknya kompleks demikian adalah tingkat kelarutan tinggi. Selain titrasi kompleks biasa seperti di atas, dikenal pula kompleksometri yang dikenal sebagai titrasi kelatometri, seperti yang menyangkut penggunaan EDTA. Gugus-gugus terikat pada ion pusat, disebut ligan, dan dalam larutan air, reaksi dapat dinyatakan oleh persamaan :



Faktor-faktor yang mempengaruhi kestabilan kompleks, yaitu :

- a. Kemampuan mengkompleks logam-logam.

Kemampuan mengkompleks relatif (dari) logam-logam digambarkan dengan baik menurut klarifikasi Schwarzenbach, yang dalam garis besarnya didasarkan atas pembagian logam menjadi asam Lewis (penerima pasangan elektron) kelas A dan kelas B.

- b. Ciri-ciri khas ligan itu.

Kemampuan mengkompleks logam-logam digambarkan dengan baik menurut klasifikasi Schwarzenbach, yang dalam garis besarnya didasarkan atas pembagian logam menjadi asam Lewis (penerima pasangan electron) kelas A dan kelas B. Logam kelas A dicirikan oleh larutafinitas (dalam larutan air) terhadap halogen, dan membentuk kompleks yang paling stabil dengan anggota pertama grup table berkala. Kelas B lebih mudah berkoordinasi dengan daripada dengan f dalam larutan air dan membentuk kompleks terstabil dengan atom penyumbang kedua dari masing-masing grup itu yakni Nitrogen, Oksigen, dan F, Cl, C, dan P.

Konsep asam basa keras dan lunak adalah berguna dalam menandai ciri-ciri perilaku penerima pasangan electron kelas A dan kelas B.

Di antara ciri-ciri khas ligan yang umum diakui sebagai mempengaruhi kestabilan kompleks dalam mana ligan itu terlibat, adalah :

- a. Kekuatan basa dari ligan itu
- b. Sifat-sifat penyepitan, jika ada
- c. Efek-efek sterik (ruang).

Efek sterik yang paling umum adalah efek oleh adanya suatu gugusan besar yang melekat pada atau berada berdekatan dengan atom penyumbang.

Kelabilan kinetik dipengaruhi oleh banyak faktor, tetapi pengamatan umum berikut ini merupakan pedoman yang baik akan perilaku kompleks-kompleks dari berbagai unsur, yaitu diantaranya :

- a. Unsur grup utama, biasanya membentuk kompleks-kompleks labil.
- b. Dengan kekecualian Cr(III) dan Co(III), kebanyakan unsur transisi baris-pertama, membentuk kompleks-kompleks labil.

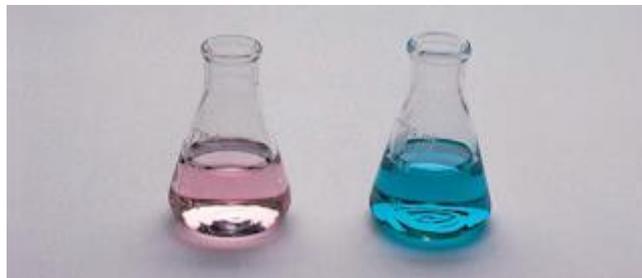
- c. Unsur transisi baris kedua dan baris ketiga, cenderung membentuk kompleks-kompleks inert.

Suatu reaksi kompleks dapat dipakai dalam penitaran apabila: Kompleks cukup memberikan perbedaan pH yang cukup besar pada daerah titik setara dan terbentuknya cepat.

1. Kestimbangan Ion Kompleks dan Larutan

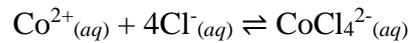
Dalam pembentukan ion kompleks terjadi reaksi asam basa Lewis, di mana kation logam akan bergabung dengan hasil basa Lewis. Spesi yang menerima (akseptor) pasangan elektron bebas disebut asam Lewis sedangkan spesi yang memberikan (donor) pasangan elektron bebas disebut basa Lewis. Sehingga dapat didefinisikan bahwa ion kompleks merupakan ion yang mengandung kation logam pusat yang terikat pada satu atau lebih molekul atau ion. Ion kompleks sangat dibutuhkan dalam proses kimia dan biologi.

Untuk membentuk sebuah ion kompleks, unsur-unsur logam yang banyak digunakan yaitu berasal dari golongan transisi. Logam transisi lebih cenderung membentuk ion kompleks karena dalam konfigurasinya golongan logam transisi memiliki orbital yang kosong (subbidang yang tidak lengkap). Hal ini memungkinkan logam-logam transisi bertindak sebagai asam Lewis dalam reaksi pembentukan kompleks. Misalkan, larutan kobalt (II) klorida memiliki warna larutan merah muda yang dihasilkan dari reaksi dengan ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Perhatikan gambar berikut:

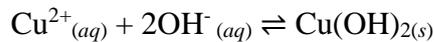


(Kiri) Larutan kobalt (II) klorida berwarna merah muda dihasilkan karena kehadiran ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. (Kanan) Setelah penambahan HCl larutan berubah menjadi biru sebagai hasil pembentukan ion kompleks CoCl_4^{2-} .

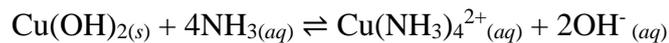
Ketika HCl ditambahkan, larutan berubah menjadi biru sebagai hasil pembentukan ion kompleks CoCl_4^{2-} :



Tembaga (II) sulfat (CuSO_4) larut dalam air untuk menghasilkan larutan berwarna biru. Adanya warna biru dihasilkan dari ion Cu^{2+} yang; tidak semua larutan sulfat berwarna biru, banyak sulfat lainnya (Na_2SO_4 , misalnya) tidak berwarna. Namun, dengan menambahkan beberapa tetes larutan amonia terkonsentrasi ke larutan CuSO_4 dapat menyebabkan terbentuknya endapan biru muda, tembaga (II) hidroksida:



Ion OH^{-} dipasok oleh larutan amonia. Jika lebih banyak NH_3 ditambahkan (penambahan NH_3 berlebih), maka endapan biru akan larut kembali untuk menghasilkan larutan biru-biru yang indah, hal ini karena adanya pembentukan ion kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Perhatikan gambar berikut:

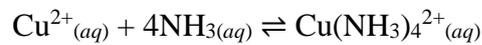


(Kiri) Larutan tembaga (II) sulfat. (Tengah) Penambahan beberapa tetes larutan NH_3 terkonsentrasi membentuk endapan biru muda dari pembentukan $\text{Cu}(\text{OH})_2$. (Kanan) Penambahan berlebih NH_3 terkonsentrasi menyebabkan endapan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ larut kembali sehingga membentuk ion kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ berwarna biru gelap.

Dengan demikian, pembentukan ion kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dapat meningkatkan kelarutan $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Ukuran kecenderungan ion logam untuk membentuk ion kompleks tertentu diberikan oleh konstanta pembentukan K_f (juga disebut konstanta

stabilitas), yang merupakan konstanta kesetimbangan untuk pembentukan ion kompleks. Semakin besar K_f , semakin stabil ion kompleksnya. Pembentukan ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dapat dinyatakan sebagai



dimana konstanta formasi adalah

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

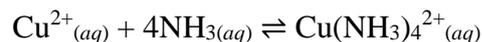
Nilai K_f yang sangat besar dalam hal ini menunjukkan bahwa ion kompleks cukup stabil dalam larutan dan menyumbang konsentrasi ion tembaga (II) yang sangat rendah pada kesetimbangan. Perhatikan tabel berikut ini:

Complex Ion	Equilibrium Expression	Formation Constant (K_f)
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1.5×10^7
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.0×10^{21}
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.0×10^{13}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$	2.0×10^6
HgCl_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	5.0×10^{31}
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

Contoh Soal

1. Sejumlah 0,20 mol CuSO_4 ditambahkan ke dalam 1 liter larutan 1,20 M NH_3 . Berapakah konsentrasi ion Cu^{2+} pada kesetimbangan?

Strategi Penambahan CuSO_4 ke larutan NH_3 menghasilkan pembentukan ion kompleks sebagai berikut:



Dari Tabel dapat dilihat bahwa nilai K_f untuk reaksi ini sangat besar; oleh karena itu, reaksi sebagian besar terletak di sebelah kanan. Pada kesetimbangan, konsentrasi Cu^{2+} akan sangat kecil. Sebagai pendekatan yang baik, dapat diasumsikan bahwa pada dasarnya semua ion Cu^{2+} akan terlarut dan berakhir sebagai ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Berapa banyak mol NH_3 akan

bereaksi dengan 0,20 mol Cu^{2+} ? Berapa banyak mol $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ yang akan diproduksi? Sejumlah kecil Cu^{2+} akan direaksikan pada kesetimbangan. Gunakan K_f pada kesetimbangan sebelumnya untuk menyelesaikan $[\text{Cu}^{2+}]$.

Solusi Jumlah NH_3 yang digunakan dalam membentuk ion kompleks adalah $4 \times 0,20$ mol, atau 0,80 mol. (Perhatikan bahwa 0,20 mol Cu^{2+} pada awalnya hadir dalam larutan dan empat molekul NH_3 diperlukan untuk membentuk ion kompleks dengan satu ion Cu^{2+}). Konsentrasi NH_3 pada kesetimbangan karena itu $(1,20 - 0,80)$ mol / L soln atau 0,40 M, dan bahwa $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ adalah 0,20 mol / L soln atau 0,20 M, sama dengan konsentrasi awal Cu^{2+} . [Ada rasio mol 1:1 antara Cu^{2+} dan $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$]. Karena $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ tidak berdisosiasi sedikit, dapat dimisalkan konsentrasi Cu^{2+} pada kesetimbangan adalah x dan menulis :

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$5.0 \times 10^{13} = \frac{0,20}{x(0,40)^4}$$

Memecahkan x dan mengingat bahwa volume solusinya adalah 1 L, kita dapatkan

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Periksa $[\text{Cu}^{2+}]$ pada kesetimbangan lebih kecil dibandingkan dengan 0,20 M, tentu saja jawaban di atas benar.

Latihan Soal Jika 2,50 g CuSO_4 dilarutkan dalam $9,0 \times 10^2$ mL 0,30 M NH_3 , apa konsentrasi Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, dan NH_3 pada kesetimbangan? Pengaruh pembentukan ion kompleks umumnya adalah untuk meningkatkan kelarutan suatu zat, seperti yang ditunjukkan Contoh 2 berikut ini.

2. Hitung kelarutan molar AgCl dalam larutan NH_3 1,0 M.

Strategi AgCl hanya sedikit larut dalam air



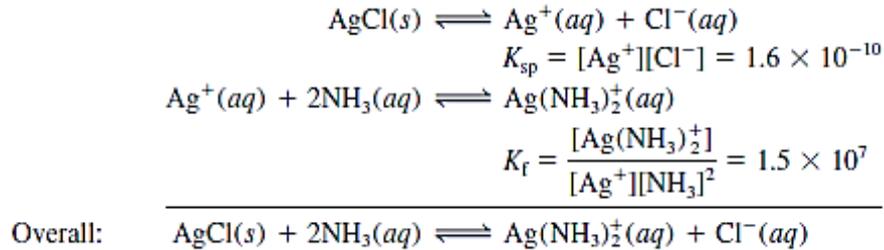
Ion Ag^+ membentuk ion kompleks dengan NH_3 (lihat Tabel 16.4)



Menggabungkan dua equilibria ini akan memberikan keseimbangan keseluruhan untuk proses tersebut.

Solusi Langkah 1: Awalnya, spesi dalam larutan adalah ion Ag^+ dan Cl^- serta NH_3 . Reaksi antara Ag^+ dan NH_3 menghasilkan ion kompleks $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Langkah 2: Reaksi kesetimbangannya adalah :



Konstanta kesetimbangan K untuk keseluruhan reaksi adalah produk dari konstanta kesetimbangan dari reaksi individu, yaitu:

$$\begin{aligned} K &= K_{sp}K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \\ &= (1.6 \times 10^{-10})(1.5 \times 10^7) \\ &= 2.4 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Perubahan konsentrasi yang dihasilkan dari pembentukan ion kompleks digunakan untuk mencari nilai kelarutan molar (mol/L) AgCl sebagai berikut

	$\text{AgCl}(s) + 2\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$			
Initial (M):		1.0	0.0	0.0
Change (M):	-s	-2s	+s	+s
Equilibrium (M):		(1.0 - 2s)	s	s

Konstanta formasi (K_f) untuk $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ cukup besar, sehingga sebagian besar ion perak ada dalam bentuk yang dikomplekskan. Dengan tidak adanya amonia dalam kesetimbangan, maka $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$. Sebagai hasil dari pembentukan ion kompleks, dapat ditulis $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-]$.

Langkah 3:

$$K = \frac{(s)(s)}{(1.0 - 2s)^2}$$

$$2.4 \times 10^{-3} = \frac{s^2}{(1.0 - 2s)^2}$$

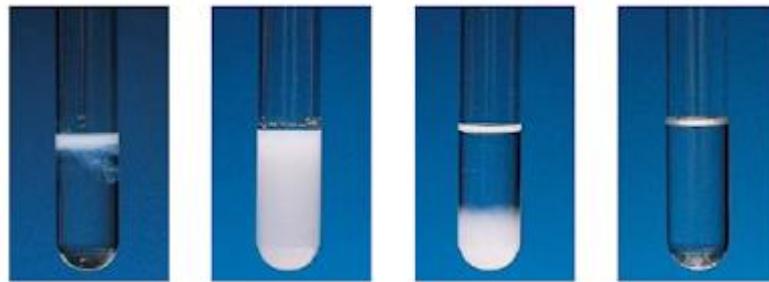
Mengambil akar kuadrat dari kedua sisi, kita dapatkan :

$$0.049 = \frac{s}{1.0 - 2s}$$

$$s = 0.045 \text{ M}$$

Langkah 4: Pada kesetimbangan, 0,045 mol AgCl larut dalam 1 L larutan NH₃ 1.0 M.

Periksa Kelarutan molar dari AgCl dalam air murni adalah $1,3 \times 10^{-5}$ M. Jadi, pembentukan ion kompleks Ag(NH₃)₂⁺ meningkatkan kelarutan AgCl. Perhatikan gambar berikut:



(Dari kanan ke kiri) Larutan AgNO₃ (gambar 1) ditambahkan dengan larutan NaCl (gambar 2) membentuk endapan AgCl (gambar 3) kemudian dengan penambahan larutan NH₃ endapan AgCl terdisosiasi sebagai ion Ag⁺ yang dikonversi menjadi ion Ag(NH₃)₂⁺ sehingga menjadi larutan tak berwarna (gambar 4)

3. Beberapa jenis senyawa Kompleks

Ada 2 jenis ligand dilihat dari jumlah atom donor di dalamnya :

- Ligand monodentat : terdapat 1 atom di dalamnya.
- Ligand polidentat : terdapat lebih dari 1 atom donor di dalamnya

Contoh beberapa komplekson :

- Asam nitrilotriasetat(III)

Nama lainnya adalah :

- NITA

- 2) NTA
 - 3) Komplekson I
- b. Asam trans-1,2-diaminosikloheksana-N,N,N',N'-tetraasetat(IV)

Nama lainnya adalah:

- 1) EDTA
 - 2) DcyTA
 - 3) DCTa
 - 4) Komplekson IV
- c. Asam 2,2'2etilenadioksibis(etiliminodiasetat) (V)

Nama lainnya adalah:

Asam etilenaglikolbis (2-aminoetil eter) N, N, N', N-tetraasetat (EGTA).

- d. Asam trietilenatetramina-N,N,N',N'',N''',N''''-heksaasetat (TTHA)

Asam etilen diamin tetra asetat atau yang lebih dikenal dengan EDTA, merupakan salah satu jenis asam amina polikarboksilat. EDTA sebenarnya adalah ligan seksidentat yang dapat berkoordinasi dengan suatu ion logam lewat kedua nitrogen dan keempat gugus karboksil-nya atau disebut ligan multidentat yang mengandung lebih dari dua atom koordinasi per molekul, misalnya asam 1,2-diaminoetanetetraasetat (asam etilen diamina tetraasetat, EDTA) yang mempunyai dua atom nitrogen - penyumbang dan empat atom oksigen penyumbang dalam molekul.

Suatu EDTA dapat membentuk senyawa kompleks yang mantap dengan sejumlah besar ion logam sehingga EDTA merupakan ligan yang tidak selektif. Dalam larutan yang agak asam, dapat terjadi protonasi parsial EDTA tanpa pematangan sempurna kompleks logam, yang menghasilkan spesies seperti CuHY^- . Ternyata bila beberapa ion logam yang ada dalam larutan tersebut maka titrasi dengan EDTA akan menunjukkan jumlah semua ion logam yang ada dalam larutan tersebut.

4. Faktor-faktor yang akan membantu menaikkan selektivitas, yaitu :

- a. Dengan mengendalikan pH larutan dengan sesuai
- b. Dengan menggunakan zat-zat penopeng
- c. Kompleks-kompleks sianida
- d. Pemisahan secara klasik

- e. Ekstraksi pelarut
- f. Indikator
- g. Anion-anion
- h. Penopengan Kinetik

5. Faktor-faktor yang mempengaruhi kurva titrasi

a. pH Larutan

Pada bagian 4 telah dituliskan bahwa harga derajat disosiasi EDTA, a_4 , bergantung pada pH larutan seperti pada tabel 10.3 harga a_4 pada berbagai pH dihitung berdasarkan rumusan yang telah diuraikan pada bagian 4. dari tabel 10.3 terlihat bahwa semakin besar harga pH maka harga a_4 pun semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar harga pH semakin besar konsentrasi Y^{4-} dalam larutan.

Ph	a_4
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
9,0	0,052
10,0	0,35
11,0	0,85
12,0	0,98

b. Harga K_f

Pengaruh harga K_f terhadap pM pada pH 7. sebelum titik ekuivalen semua ion logam mempunyai harga pM yang sama karena semua ion logam mempunyai konsentrasi yang sama sedangkan harga K_f belum berpengaruh pada saat ini. Ketika titik ekuivalen tercapai, harga K_f mulai berperan mempengaruhi harga pM.

c. Indikator ion logam

Indikator ion logam adalah suatu zat warna organik yang membentuk kelat berwarna dengan ion logam pada rentang pM. Beberapa kriteria yang perlu dijadikan acuan dalam memilih indikator ion logam antara lain: ikatan zat warna dengan ion logam harus lebih pernah dari pada ikatan ion logam dengan EDTA dan perubahan warna harus mudah diamati mata. Kebanyakan indikator ion logam mengandung gugus fungsi azo.

6. Metode-metode titrasi kompleksometri

Ada beberapa macam metode untuk titrasi kompleksometri sebagai berikut:

a. Titrasi Langsung

Titrasi ini dapat dilakukan terhadap sedikitnya 25 kation dengan menggunakan indikator logam. Pereaksi pembentukan kompleks, seperti sitrat dan tartrat, sering ditambahkan untuk pencegahan endapan hidroksida logam. Buffer $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ dengan pH 9 sampai 10 sering digunakan untuk logam yang membentuk kompleks dengan amoniak.

b. Titrasi Kembali

Titrasi ini digunakan apabila reaksi antara kation dengan EDTA lambat atau apabila indikator yang sesuai tidak ada. EDTA berlebih ditambahkan berlebih dan yang bersisa dititrasi dengan larutan standar Mg dengan menggunakan calmagnite sebagai indikator. Kompleks Mg-EDTA mempunyai stabilitas relative 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

Titrasi ini berguna bila tidak ada indikator yang sesuai untuk ion logam yang ditentukan. 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

Titrasi 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

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.

7. Indikator

Titration dapat ditentukan dengan adanya penambahan indikator yang berguna sebagai tanda tercapai titik akhir titration. Ada lima syarat suatu indikator ion logam dapat digunakan pada pendeteksian visual dari titik-titik akhir yaitu :

- a. Reaksi warna harus sedemikian sehingga sebelum titik akhir, bila hampir semua ion logam telah berkompleks dengan EDTA, larutan akan berwarna kuat.
- b. Reaksi warna itu haruslah spesifik (khusus), atau sedikitnya selektif.
- c. Kompleks-indikator logam itu harus memiliki kestabilan yang cukup, kalau tidak, karena disosiasi, tak akan diperoleh perubahan warna yang tajam.
- d. Kompleks-indikator logam itu harus kurang stabil dibanding kompleks logam-EDTA untuk menjamin agar pada titik akhir, EDTA memindahkan ion-ion logam dari kompleks-indikator logam ke kompleks logam-EDTA harus tajam dan cepat.
- e. Kontras warna antara indikator bebas dan kompleks-indikator logam harus sedemikian sehingga mudah diamati. Indikator harus sangat peka terhadap ion logam (yaitu, terhadap pM) sehingga perubahan warna terjadi sedikit mungkin dengan titik ekuivalen. Larutan indikator bebas mempunyai warna yang berbeda dengan larutan kompleks indikator.

Indikator yang banyak digunakan dalam titration kompleksometri adalah:

a. Hitam eriokrom

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 titration dengan indikator ini dilakukan pada pH 10.

b. Jingga xilenol

Indikator ini berwarna kuning sitrun dalam suasana asam dan merah dalam suasana alkali. Kompleks logam-jingga xilenol 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. Macam-macam indikator logam, yaitu diantaranya

- a. Mureksida
- b. Hitam Solokrom (Hitam Eriokrom T)
- c. Indikator Patton dan Reeder
- d. Biru Tua Solokrom atau Kalkon
- e. Kalmagit
- f. Kalsikrom (calcichrome)
- g. Hitam Sulfon F Permanen
- h. Violet Katekol (Catechol Violet) atau Violet Pirokatekol (Pyrocatechol Violet)
- i. Merah Bromopirogalol (Bromopyrogalol Red)
- j. Jingga Xilenol (Xylenol Orange)
- k. komplekson Timolftalein (Timolftalein)
- l. Biru Metiltimol (Komplekson Biru Metiltimol)
- m. Zinkon (Zincon) atau 1-(2-hidroksi-5-sulfopenil)-3-fenil-5-(2-karboksifenil)-formazan
- n. Biru Variamina

9. Kesalahan Titrasi Kompleksometri

Kesalahan titrasi kompleksometri tergantung pada cara yang dipakai untuk mengetahui titik akhir. Pada prinsipnya ada dua cara, yaitu kelebihan titran yang pertama ditunjukkan atau berkurangnya konsentrasi komponen tertentu sampai

batas yang ditentukan, dideteksi. Pertama, kesalahan titrasi dihitung dengan cara yang sama pada titrasi pengendapan. Kedua, digunakan senyawa yang membentuk senyawa kompleks yang berwarna tajam dengan logam yang ditetapkan. Warna ini hilang atau berubah sewaktu logam telah diikat menjadi kompleks yang lebih stabil. Misalnya EDTA.

10. Kegunaan 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+} dititr 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.

b. Penetapan kadar Mg dan $MgCl_2$

Pada pH 10, Mg dapat ditetapkan secara kompleksometri. Mg^{2+} dalam contoh dapat bereaksi dengan EDTA dan menggunakan indikator EBT. Mg dan EBT membentuk senyawa rangkai yang berwarna merah anggur. Larutan penunjuk yang bebas berwarna biru pada pH 7-11 warna larutan pada titik akhir berubah dari merah menjadi biru.

c. Analisis Kadar Attapulgite dalam Tablet A

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

11. Kelebihan Titrasi Kompleksometri

EDTA stabil, mudah larut, dan menunjukkan komposisi kimiawi yang tertentu. Selektivitas kompleks dapat diatur dengan pengendalian pH, misal Mg, Cr, Ca, dan Ba dapat dititrasi pada pH 11; Mn^{2+} , Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Pb, Cu, Ti, dan V dapat dititrasi pada pH 4-7. terakhir logam seperti Hg, Bi, Co, Fe, Cr, Ca, In, Sc, Ti, V, dan Th dapat dititrasi pada pH 1-4. EDTA sebagai natrium, Na_2H_2Y sendiri merupakan standar primer sehingga tidak perlu distandarisasi

lebih lanjut. Kompleks yang mudah larut dalam air ditemukan. Suatu titik ekuivalen segera tercapai dalam titrasi dan akhirnya titrasi kompleksometri dapat digunakan untuk penentuan beberapa logam pada operasi skala semi-mikro.

DAFTAR PUSTAKA

- Agrawal, G.L. (1990). *Basic Chemical Kinetics*. Tata McBraw Hill Pub. Delhi: Co. Limited.
- Atkin, P.W. (1989). *Physical Chemistry*. Oxford: ELBS.
- Daniel and Albertty R.A. (1983). *Kimia Fisika Jilid 1 dan 2, Edisi kelima*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Laidler, K.J., and Meiser, J.H. (1999). *Physical Chemistry*. New York: Third Edition, Houghton Mifflin Company.
- Laidler. (1988). *Chemical Kinetics. Second Edition*. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company.
- Levine, Ira N. (1995). *Physical Chemistry. Fourth Edition*. New York: McGraw-Hill Kogakusha.
- Anonim¹. 2009. *Konsentrasi Larutan*
<http://www.chem-is-try.org>
- Anonim². 2009. *Titration asam basa*
<http://rumahkimia.wordpress.com>
- Oxtoby, G. 2001. *Prinsip-Prinsip Kimia Modern*. Erlangga: Jakarta
- Suardhana, L. 1986. *Kimia Dasar*. Erlangga: Jakarta
- Syukri, S. 1999. *Kimia Dasar 2*. Bandung . ITB.
- Sastrojamidjojo. 2005. *Kimia Dasar*. Yogyakarta : Gadjah Mada Press.
- Brady, E., James. 1999. *Kimia Universitas Asas dan Struktur Jilid II*. Binarupa Aksara : Jakarta .
- Chang, Raymond. 2004. *Kimia Dasar jilid II*. Jakarta : Erlangga.
- Hanson, David M. 2008. *General Chemistry*. Hanson: United States of America.
- Nurlita, Frieda., Suja, I Wayan. *Buku Ajar Kimia Dasar II*. Singaraja: Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Undiksha.

Tatika, Kanindya. 2015. *Super Trik Kimia Dahsyat SMA Kelas 10, 11, 12*. Yogyakarta: Forum Edukasi.

Anshory, irfan. 2003. *Acuan Pelajaran Kimia SMU Jilid 3*. Jakarta : Erlangga

Departemen Pendidikan Nasional. 2006. *Standar Isi 2006, Mata Pelajaran Kimia SMA/MA*. Jakarta:Pusat Kurikulum.

Harnanto, Ali. 2009. *Kimia SMU 2*. Jakarta : Pusat Perbukuan Departemen Pendidikan Nasional

Hermann J. Roth dan Gottfried Blaschke, 1994, *ANALISIS FARMASI*. Gajah Mada University Press: Yogyakarta

Sulistiyarti, Hermin. 2017. *KIMIA ANALISA DASAR UNTUK ANALISIS KUALITATIF*. Malang : UB Press

Achmad, Hiskia. 2012. *Kimia Analitik Kualitatif*. Bandung : PT CITRA ADITYA BAKTI

Santi. Sinala, farmasi fisika,2016, kementrian kesehatan republik Indonesia

Tim laboratorium kimia dasar. 2010' *penuntun praktikum kimia fisika* ' samarinda : polnes

Brown, Theodore L. et al. 2015. *Chemistry: The Central Science (13th edition)*. New Jersey: Pearson Education, Inc.

Chang, Raymond. 2010. *Chemistry (10th edition)*. New York: McGraw Hill

Petrucci, Ralph H. et al. 2011. *General Chemistry: Principles and Modern Applications (10th edition)*. Toronto: Pearson Canada Inc.

Purba, Michael. 2006. *Kimia 3A untuk SMA Kelas XII*. Jakarta: Erlangga.

Silberberg, Martin S. 2009. *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change (5th edition)*. New York: McGraw Hill

Day, R,A. Jr and A.L. Underwood,1998, *Kimia Analisa Kuantitatif, Edisi Revisi, R. Soendoro dkk*. Erlangg : Jakarata.

Khopkar, S.M., 2003, *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Universitas Indonesia, UI Press : Jakarta.

Svehla, G. 1905. *Vogel Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*, Edisi 5. Kalman Media Pustaka : Jakarta

Yusya, Fajar. 2014. *Analisa Kualitatif Kation dan Anion*. Education : Jakarta

Day, JR dan Underwood. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta

Harjadi, W. 1993. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Erlangga. Jakarta.

Sukardjo, 1985. *Kimia Anorganik* .Bina Aksara. Yogyakarta

Vogel. 1990. *Analisis Anorganik Kualitatif*. PT. Kalman Media Pustaka. Jakarta.

<http://wiwiksatrianiputrijb.blogspot.co.id/2012/06/identifikasi-anion.html>

Cairns, D.,2008. *Essential of Pharmaceutical Chemistry*. Third edition London:

Day, R.A. and A.L. Underwood. (2002). *Analisis kimia kuantitatif*. Edisi keenam. Jakarta : Penerbit Erlangga

Petruci, Ralp H dan Suminar. 1987. *Kimia Dasar Prinsip dan Terapan Modern*. Jakarta: Erlangga.

Prof. Dr. Gholib Ibnu dan R.Abdul. 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta : Pustaka Pelajar

Voight, R.,1994. *Buku Pelajaran Teknologi Farmasi Edisi 5*. Gadjah Mada University Press:Yogyakarta.

Underwood, A.L. 2002. *Analisa Kimia Kuantitatif* .Erlangga.Jakarta

Wiryawan,adam.dkk.2008.*Kimia Analitik*.departemen Pendidikan nasional.jakarta

Anonim. 2015 *Penuntun Praktikum Kimia Analisis Universitas Muslim Indonesia*: Makassar

Day, JR dan Underwood. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta

Herman j. Roth. dkk. 1988. *Analisis Farmasi*.UIPress: yogyakarta.

Lukum, P, Astin. 2008. *Bahan Ajar Dasar-Dasar Kimia Analitik*. UNG : jurusan pendidikan kimia.

Rival, Harrizul.1995. *Asas Pemeriksaan Kimia* . UI Press. Jakarta

- Team teaching. 2008. *Penuntun Praktikum Dasar-Dasar Kimia Analitik*. UNG.
- Svehla, G. 1995. Vogel Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimakro. Kalman Media Pustaka. Jakarta.
- Harjadi, W. 1993. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Erlangga. Jakarta.
- Khopkar. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Penerbit Universitas Indonesia. Jakarta.
- P. Lukum Astin. 2008. *Bahan Ajar Dasar-Dasar Kimia Analitik*. Gorontalo : Universitas Negeri Gorontalo.
- Anonim. 2015, *Penuntun Praktikum Kimia Analisis*, Makassar : FF UMI
- Day, RA. Jr dan Al Underwood., 2001, *Analisis Kimia Kuantitatif edisi kelima*, Erlangga: Jakarta.
- Dirjen POM, 1979 , *Farmakope Indonesia edisi III*, Depatemen Kesehatan RI : Jakarta,
- Gandjar, I. G. dan Abdul Rohman., 2007, *Kimia Farmasi Analisis*, Pustaka Pelajar : Yogyakarta.
- Khopkar, S., 199, *Konsep Dasar Ilmu Kimia Analitik*, Universitas Indonesia : Jakarta.
- Roth, H.J., dkk, 1998, Analisis Farmasi, UGM Press, Yoyakarta,
- Skogg. 1965, *Analytical Chemistry Edisi Keenam*, Sounders College Publishing : Florida.
- Anonim., 2015, *Penuntun Praktikum Kimia Analisis*, Universitas Muslim Indonesia, Makassar.
- Basset.,1994, *Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*, Penerbit Buku Kedokteran EGC, Jakarta.
- Day, J.R., Underwood., 1994, *Analisis Kimia Kuantitatif*, Erlangga, Jakarta.
- Harjadi, W., 1993, *Ilmu Kimia Analitik Dasar*, Erlangga, Jakarta.

Khopkar, S. M., 2002, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Press, Jakarta.

Rival, H., 1995, *Asas Pemeriksaan Kimia*, UI Press, Jakarta.

Susanti, S., 1979, *Analisis Kimia Farmasi Kuantitatif*, Lembaga Penerbitan UNHAS, Makassar.