

Kimia Analitik I



TITRASI PENGENDAPAN

Penyusun :
Dr. Hasri, M.Si

e - Modul



Jurusan Kimia - FMIPA
Universitas Negeri Makassar

PENDAHULUAN

Bab ini membahas metode titrasi pengendapan atau dikenal juga dengan metode titrasi argentometri. Pembahasan diawali dengan materi terkait kelarutan, faktor-faktor yang mempengaruhi kelarutan, reaksi pengendapan, jenis-jenis indikator dalam titrasi pengendapan. Kemudian dilanjutkan dengan pembahasan beberapa metode dalam titrasi pengendapan seperti metode titrasi Fajans, Mohr dan Volhard.



Analisa dengan metode titrasi pengendapan telah banyak dimanfaatkan seperti dalam menganalisa salinitas dari air melalui penentuan kadar ion klorida yang terdapat di dalamnya. Untuk mengetahui zat-zat pencemar yang terdapat dalam air juga dapat dilakukan analisa dengan menggunakan metode ini. Dalam bidang Kesehatan dan farmasi, metode pengendapan dapat digunakan dalam penentuan kadar suatu sediaan obat seperti penentuan kadar amonium klorida, penentuan kadar efedrin, penentuan papaverin dan sediaan obat lainnya.

Setelah mempelajari bab ini, mahasiswa diharapkan mampu:

1. Menjelaskan dan menerapkan prinsip-prinsip titrasi pengendapan
2. Menjelaskan dan menerapkan beberapa macam titrasi pengendapan
3. Menghitung, menganalisis dan menyimpulkan data-data hasil titrasi pengendapan

KELARUTAN

PENDAHULUAN

Kelarutan merupakan konsentrasi larutan jenuh dalam pelarut pada suhu tertentu. Kelarutan secara kualitatif diartikan sebagai interaksi spontan dari dua atau lebih zat untuk membentuk dispersi molekuler homogen dan secara kuantitatif diartikan sebagai konsentrasi zat terlarut dalam larutan jenuh pada temperatur tertentu. Kelarutan dapat 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 suhu, pH, sifat dari pelarut dan juga kehadiran ion-ion lainnya dalam larutan tersebut.



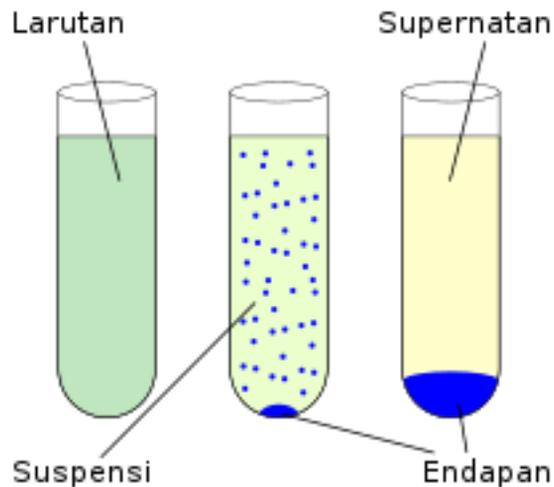
HASIL KALI KELARUTAN

Konstanta Hasil Kali Kelarutan (K_{sp}) adalah hasil kali konsentrasi ion-ion dalam larutan jenuh, dipangkatkan masing-masing koefisien reaksinya. Harga hasil kali kelarutan (K_{sp}) suatu senyawa ionik yang sukar larut dapat memberikan informasi tentang kelarutan suatu senyawa tersebut dalam air.

Konstanta ini dikaitkan dengan kelarutan sesuai dengan stokiometri reaksi, 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.

REAKSI PENGENDAPAN

Pendahuluan



Reaksi pengendapan adalah suatu reaksi pembentukan endapan di dalam larutan atau padatan lain selama reaksi kimia. Endapan merupakan zat padat yang tidak larut dalam cairan tersebut. Endapan dapat terbentuk apabila konsentrasi senyawa melebihi kelarutan. Proses pengendapan dapat terjadi bergantung pada kelarutan dari zat terlarut.

FAKTOR-FAKTOR

Proses pengendapan dapat terjadi bergantung pada kelarutan dari zat terlarut. Berikut ini adalah beberapa faktor yang mempengaruhi kelarutan antara lain:

Temperatur

Kelarutan bertambah dengan naiknya suhu, jadi dengan meningkatnya suhu maka pembentukan endapan akan berkurang disebabkan banyak endapan yang berada pada larutannya.

Pengaruh Tingkat Keasaman (Ph)

Kelarutan (endapan) garam yang mengandung anion dari asam lemah dipengaruhi oleh pH larutan, hal ini disebabkan karena penggabungan proton dengan anion endapannya.

FAKTOR-FAKTOR

Sifat Pelarut

Garam-garam anorganik lebih mudah larut dalam air dibandingkan dengan pelarut organik seperti alkohol atau asam asetat. Perbedaan kelarutan suatu zat dalam pelarut organik dapat dipergunakan sebagai dasar pemisahan dua zat.

Efek Ion sejenis

Kelarutan endapan dalam air berkurang jika dilarutkan dalam larutan yang mengandung ion sejenis (satu dari ion-ion penyusun endapan) dibandingkan dalam air saja. Hal ini karena adanya pengaruh pembatasan nilai konstanta hasil kali kelarutan. Endapan garam bertambah jika ditambahkan kation atau anion sehingga mengurangi konsentrasi ion penyusun endapan.

Efek Ion Lain

Beberapa endapan bertambah kelarutannya jika dalam larutan terdapat garam-garam yang berbeda dengan endapan. Hal ini disebut dengan efek garam netral atau efek aktivitas. Semakin kecil koefisien aktivitas dari dua buah ion, semakin besar hasil kali konsentrasi molar ion-ion yang dihasilkan.

FAKTOR-FAKTOR

Pengaruh Ion kompleks

Kelarutan garam yang sedikit larut akan semakin meningkat dengan adanya pembentukan kompleks antara ligan dengan kation garam tersebut.



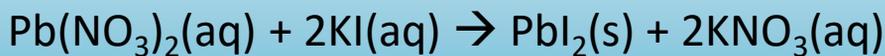
Pengaruh Hidrolisis

Jika garam dari asam lemah dilarutkan dalam air maka akan menghasilkan perubahan konsentrasi H^+ dimana hal ini akan menyebabkan kation garam tersebut mengalami hidrolisis dan hal ini akan meningkatkan kelarutan garam tersebut.

REAKSI PENGENDAPAN

Pada umumnya, reaksi pengendapan melibatkan senyawa-senyawa ionik. Berikut adalah contoh reaksinya:

Contoh 1



Pada reaksi tersebut menghasilkan endapan PbI_2 yang berwarna kuning dan melibatkan empat komponen ion: Pb^{2+} , I^- , K^+ dan NO_3^- .

Contoh 2



Pada reaksi tersebut menghasilkan endapan Ag_2CrO_4 yang berwarna coklat kemerahan dan melibatkan empat komponen ion: Ag^+ , CrO_4^{2-} , Na^+ dan NO_3^- .

Tabel 1. Kelarutan Beberapa Ion didalam Air

Senyawa Ionik Mudah Larut	Kecuali
Golongan IA	-
Amonium (NH₄⁺)	-
Nitrat (NO₃⁻)	-
Asetat (CH₃COO⁻)	-
Klorat (ClO₃⁻)	-
Perklorat (ClO₄⁻)	-
Sulfat (SO₄²⁻)	Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺
Fluorida (F⁻)	Pb ²⁺ dan Golongan IIA
Golongan VIIA: Cl⁻, Br⁻, I⁻	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Cu ⁺ , Pb ²⁺

Senyawa Ionik Sukar Larut	Kecuali
Karbonat (CO₃²⁻)	Golongan IA dan NH ₄ ⁺
Fosfat (PO₄³⁻)	Golongan IA dan NH ₄ ⁺
Sulfida (S²⁻)	Golongan IA, IIA dan NH ₄ ⁺
Hidroksida (OH⁻)	Golongan IA, Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺



INDIKATOR PENGENDAPAN

PENDAHULUAN

Indikator dipergunakan untuk menentukan berakhirnya suatu reaksi pengendapan yang terjadi saat proses titrasi yang ditandai dengan terbentuknya endapan. Ada beberapa macam indikator kimia yang digunakan selama proses titrasi pengendapan yang berdasarkan pada metode titrasinya. Indikator dalam titrasi pengendapan antara lain sebagai berikut.

Dalam titrasi yang melibatkan garam-garam perak ada tiga indikator yang telah sukses dikembangkan selama ini yaitu:

- Metode Fajans: menggunakan indikator adsorpsi
- Metode Mohr: menggunakan ion kromat, CrO_4^{2-} , untuk mengendapkan Ag_2CrO_4 coklat
- Metode Volhard: menggunakan ion Fe^{3+} untuk membentuk sebuah kompleks yang berwarna dengan ion tiosianat, SCN^-



INDIKATOR FAJANS

Indikator yang digunakan adalah indikator adsorpsi. Indikator adsorpsi merupakan zat yang dapat diserap pada permukaan endapan dan menyebabkan timbulnya warna. Penyerapan diatur pada titik ekuivalen dengan memilih indikator dan pH larutan.

Cara kerja indikator adsorpsi ialah indikator ini asam lemah atau basa lemah organik yang dapat membentuk endapan dengan perak. Misal Fluoresein (HFl) pada penetapan Cl^- . Dalam larutan Fluoresein akan mengion. Ion Fl^- inilah yang diserap oleh endapan AgX dan menyebabkan berwarna merah muda.

Penyerapan terjadi pada permukaan dalam titrasi ini diusahakan agar permukaan endapan itu seluas mungkin supaya perubahan warna juga tampak sejelasa mungkin maka endapan harus berukuran koloid. Penyerapan terjadi apabila endapan yang koloid itu bermuatan positif, dengan perkataan lain setelah sedikit kelebihan titran (ion Ag^+).

INDIKATOR FAJANS

Pada tahap-tahap pertama dalam titrasi, endapan terdapat dalam lingkungan dimana masih ada kelebihan ion X^- dibanding dengan Ag^+ ; maka endapan menyerap ion-ion X^- sehingga butiran-butiran koloid menjadi negatif. Makin lanjut titrasi dilakukan, makin kurang kelebihan ion X^- ; pada titik ekuivalen semua X^- diikat oleh Ag^+ , sehingga koloid jadi netral. Setetes titrant menyebabkan kelebihan ion Ag^+ , sehingga koloid jadi positif, dan menarik ion Fl^- yang menyebabkan warna endapan mendadak menjadi merah muda. Pada waktu bersamaan terjadi penggumpalan koloid, maka larutan yang semula keruh menjadi jernih atau lebih jernih.

Titik akhir titrasi ini diketahui berdasarkan tiga macam perubahan, yaitu (i) Endapan yang semula putih menjadi merah muda dan endapan kelihatan menggumpal, (ii) Larutan yang semula keruh menjadi lebih jernih dan (iii) Larutan yang semula kuning hijau hampir – hampir tidak berwarna lagi.

Suatu kesulitan dalam menggunakan indikator adsorpsi ialah, bahwa banyak diantara zat warna tersebut membuat endapan perak menjadi peka cahaya (fotosensitifasi) dan menyebabkan endapan terurai. Titrasi menggunakan indikator adsorpsi biasanya cepat, akurat dan terpercaya . Sebaliknya penerapannya agak terbatas karena memerlukan endapan berbentuk koloid yang juga harus terbentuk dengan cepat.

INDIKATOR FAJANS

Tabel 2. Indikator Adsorpsi

No	Indikator	Analit	Titran	Kondisi Reaksi
1	Fluoresein	Cl ⁻	Ag ⁺	pH= 7-8
2	Diklorofluoresein	Cl ⁻	Ag ⁺	pH= 4
3	Eosin	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	Ag ⁺	pH= 2
4	Bromkresol Hijau	SCN ⁻	Ag ⁺	pH= 4-5
5	Thorin	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	pH= 1,5-3,5
6	Metil Ungu	Ag ⁺	Cl ⁻	Larutan Asam
7	Rhodamine 6G	Ag ⁺	Br ⁻	HNO ₃ 0,3 M
8	Ortokrom T	Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	Larutan Netral 0,02 M

INDIKATOR MOHR

Indikator yang digunakan adalah K_2CrO_4 yang pada titik akhir titrasi bereaksi dengan larutan titran membentuk endapan yang berwarna merah bata.



Konsentrasi CrO_4^{2-} yang ditambahkan tidak sembarangan, tetapi harus dihitung berdasarkan K_{sp} zat uji (misal $AgCl$) dan K_{sp} Ag_2CrO_4 . Dalam penggunaan sesungguhnya, konsentrasi 0,0072 M terlalu besar karena warna K_2CrO_4 terlalu kuning sehingga mengakibatkan perubahan warna pada titik akhir titrasi sulit dilihat. Maka harus pakai konsentrasi lebih rendah dan tampaknya 0,0025 merupakan konsentrasi optimal. Tetapi karena diturunkan maka perlu $Ag^+ > 1,33 \times 10^{-5}$ untuk dapat menghasilkan endapan merah sebagai indikator.

INDIKATOR MOHR

Dalam Penggunaan K_2CrO_4 sebaiknya pH larutan dikoreksi agar berada pada pH netral atau sedikit alkali. Bila pH rendah ion CrO_4^{2-} sebagian berubah menjadi $Cr_2O_7^{2-}$ oleh karena disosiasi asam yang melepaskan ion H^+ yang mana dapat mengurangi konsentrasi indikator dan menyebabkan tidak timbul endapan atau terlambat menunjukkan titik akhir titrasi.

Dalam titrasi Argentometri ini penetapan kadar I^- dan SCN^- tidak dapat ditetapkan kadarnya dengan cara ini, karena endapan AgI maupun $AgSCN$ sangat kuat menyerap kromat sehingga hasilnya tidak memuaskan. Perak (Ag^+) juga tidak dapat ditetapkan dengan cara ini karena endapan perak kromat yang mula-mula terbentuk pada awal titrasi sukar dipecah.

Pengganggu dalam penggunaan indikator ini adalah adanya ion Pb^+ dan Ba^+ yang mengendapkan ion CrO_4^{2-} menjadi endapan yang berwarna kuning yang tidak larut oleh ion Ag^+ berupa $PbCrO_4$ dan $BaCrO_4$ yang dapat mengurangi dan mengganggu titik akhir titrasi.

INDIKATOR VOLHARD

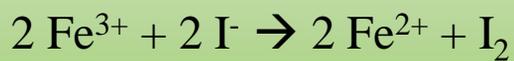
Indikator yang digunakan dalam titrasi ini adalah indikator Fe^{3+} (Ferri Ammonium Nitrat). Indikator ini bekerja berdasarkan pembentukan kompleks yang larut antara Fe^{3+} dengan ion SCN^- membentuk ion kompleks yang sangat kuat warnanya yaitu merah :



Konsentrasi indikator dalam titrasi Volhard juga tidak boleh sembarang karena titrant bereaksi dengan titrat maupun indikator, sehingga kedua reaksi itu saling mempengaruhi. Disamping itu bila konsentrasi indikator lebih besar dari 0,2 M warna asli kuningnya cukup jelas sehingga menyulitkan pengamatan warna kompleks $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Konsentrasi Fe^{3+} yang umum digunakan dalam titrasi kira-kira 0,01 M. Dalam prakteknya, konsentrasi indikator dapat lebih kecil lagi, karena ternyata tidak membawa kesalahan titrasi yang tidak terlalu besar.

INDIKATOR VOLHARD

Pada penetapan kadar Iodida (I^-), penambahan indikator Fe^{3+} dilakukan setelah Iodida diendapkan sebagai AgI, agar tidak dioksidasi oleh Fe^{3+} menjadi Iodium.



Reaksi ini berlangsung karena kesanggupan Fe^{3+} untuk mereduksi/menerima elektron dari Iodida, oleh sebab itu pada titrasi kembali hendaknya I^- harus tepat habis diendapkan sebagai AgI.

TITRASI PENGENDAPAN

PENDAHULUAN

Titration precipitation merupakan cara titration yang didasarkan pada terbentuknya endapan selama proses titration. Titration precipitation adalah salah satu golongan titration dimana hasil reaksi titrasinya merupakan endapan atau garam yang sukar larut.

PRINSIP DASAR

Prinsip dasarnya ialah reaksi pengendapan yang cepat mencapai kesetimbangan pada setiap penambahan titran, tidak ada pengotor yang mengganggu serta diperlukan indikator untuk melihat titik akhir titration. Hanya reaksi pengendapan yang dapat digunakan pada titration.

Berdasarkan reaksi penngendapannya, titration pengendapan dibagi atas:

- Titration Sulfat oleh larutan ion barium: titration ini jarang dilakukan kerana banyak kendala
- Titration Argentometri

TITRASI ARGENTOMETRI

Titration argentometry is based on the occurrence of quantitative precipitation, which is carried out by adding a measuring solution whose concentration is known to a solution of a substance to be titrated. The endpoint is reached when all parts of the titrant have formed a precipitate. Argentometry is a general method for determining the concentration of halides and other compounds that form a precipitate with silver nitrate (AgNO_3) under certain conditions. The method of argentometry is also called the precipitation method because in argentometry the formation of a compound that is relatively insoluble or a precipitate is required. The reaction that underlies argentometry is:



Based on the method of determining the endpoint of titration, argentometry is divided into three groups, namely:

- 1) Fajans Method
- 2) Mohr Method
- 3) Volhard Method

METODE FAJANS

Metode K. Fajans merupakan metode yang menggunakan indikator adsorpsi, sebagai kenyataan bahwa pada titik ekuivalen indikator teradsorpsi oleh endapan. Pada metode ini digunakan indikator adsorpsi, yang mana pada titik ekuivalen, indikator teradsorpsi oleh endapan. Indikator ini tidak memberikan perubahan warna pada larutan, tetapi pada permukaan endapan. Apabila suatu senyawa organik berwarna diserap pada permukaan suatu endapan, perubahan struktur organik mungkin terjadi, dan warnanya sebagian besar kemungkinan telah berubah dan mungkin telah menjadi lebih jelas. Peristiwa ini dapat dipakai untuk mengetahui titik akhir dari titrasi pengendapan garam-garam perak.



Gambar. Proses pembentukan endapan selama proses titrasi dengan Metode Fajans

METODE MOHR

Metode Mohr merupakan metode yang digunakan untuk menentukan garam-garam halida secara langsung. Selain itu juga dalam menentukan kadar klorida dan bromida dalam suasana netral, misalnya pada sampel air sungai, air laut, air limbah dan sebagainya. Metode ini dikenal juga sebagai metode pembentukan endapan berwarna. Larutan baku (titran) yang digunakan adalah AgNO_3 (perak nitrat) dan indikator yang digunakan adalah larutan kalium kromat.

Titration dengan cara ini harus dilakukan dalam suasana netral atau pada rentang pH 6-10. Dalam suasana asam, perak kromat larut terbentuk dikromat dan dalam suasana basa akan terbentuk endapan perak hidroksida. Dengan larutan yang lebih basa perak oksida akan mengendap. Metode Mohr dapat diterapkan untuk titration bromida dengan ion perak dan juga ion sianida dalam larutan sedikit basa.



Gambar. Proses pembentukan endapan selama proses titration dengan Metode Mohr

METODE VOLHARD

Metode volhard yaitu metode yang digunakan untuk menetapkan kadar klorida, bromida dan iodida dalam suasana asam. Metode ini didasarkan pada pengendapan perak tiosianat dalam larutan asam nitrat, dengan menggunakan ion besi (III) untuk meneliti ion tiosianat berlebih. Metode ini dapat dipergunakan untuk cara titrasi langsung dari perak dari larutan tiosianat standar atau untuk titrasi tak langsung dari ion klorida. Pada keadaan terakhir ini perak nitrat berlebih ditambahkan dan kelebihan dititrasi dengan tiosianat standar.

Anion-anion yang lain seperti bromida dan iodida dapat ditentukan dengan prosedur yang sama. Cara volhard secara luas digunakan untuk perak dan klorida karena kenyataan bahwa titrasi ini dapat dilakukan dalam larutan asam. 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.



Gambar. Proses pembentukan endapan selama proses titrasi dengan Metode Volhard

PERBEDAAN METODE

Tabel 3. Perbedaan Metode Fajans, Mohr dan Volhard

	Metode Fajans	Metode Mohr	Metode Volhard
Prinsip dasar	Larutan sampel Cl^- , Br^- , I^- dan SCN^- dititrasikan dengan larutan baku AgNO_3	Titrasikan larutan ion Cl^- oleh larutan baku AgNO_3 , indikator K_2CrO_4	Larutan sampel Cl^- , Br^- , I^-/SCN^- diperlakukan dengan larutan baku AgNO_3 berlebih, kelebihannya dititrasikan kembali dengan KSCN
Metode Reaksi	Langsung	Langsung	Tidak langsung
Suasana	Netral	Netral	Asam
Indikator	Indikator adsorpsi: fluorescein, difluorescein	K_2CrO_4	Fe^{3+}
Titran	AgNO_3	AgNO_3	KSCN
Titik Akhir Titrasi	Larutan pink	Endapan merah bata	Larutan merah bata
Penggunaan	Penentuan Cl^- , Br^- , I^- dan SCN^-	Penentuan Cl^- , Br^-	Penentuan Cl^- , Br^- , I^- dan SCN^-

LATIHAN SOAL 1

1. Jelaskan prinsip dasar dari titrasi argentometri.
2. Sebutkan beberapa analit yang dapat ditentukan dengan metode titrasi argentometri.
3. Sebutkan dan jelaskan indikator yang dapat digunakan dalam titrasi argentometri.
4. Berdasarkan jenis indikatornya, titrasi argentometri dibagi menjadi beberapa jenis. Jelaskan perbedaan dari ketiga jenis metode tersebut.
5. Jelaskan beberapa sumber kesalahan pada metode Mohr.

LATIHAN SOAL 2

1. Berat sampel yang mengandung BaCl_2 adalah 0,5 g. 50 ml AgNO_3 0,21 N ditambahkan sehingga terbentuk endapan AgCl . AgNO_3 yang berlebih dititrasi dengan 0,28 N KSCN dan titik akhir tercapai pada 25,5 ml. Hitung persen BaCl_2 pada sampel.
2. Jika 100 ml HCl 0,1 M dicampur dengan 100 ml NaOH 0,1 M ($M_r \text{NaCl} = 58,5$)
 - a. Hitunglah pH campuran.
 - b. Hitunglah massa garam yang terbentuk.