



TITRASI KOMPLEKSOMETRI

Dr. Hasri, M.Si

PENDAHULUAN

Bab ini membahas titrasi yang melibatkan pembentukan senyawa/ion kompleks. Titrasi pembentukan kompleks (kompleksometri), pembahasan dibatasi pada kompleks dengan ligan EDTA.

SUB CAPAIAN PEMBELAJARAN MATA KULIAH

Mahasiswa mampu memahami cara Titrasi pembentukan kompleks



TITRASI KOMPLEKSOMETRI

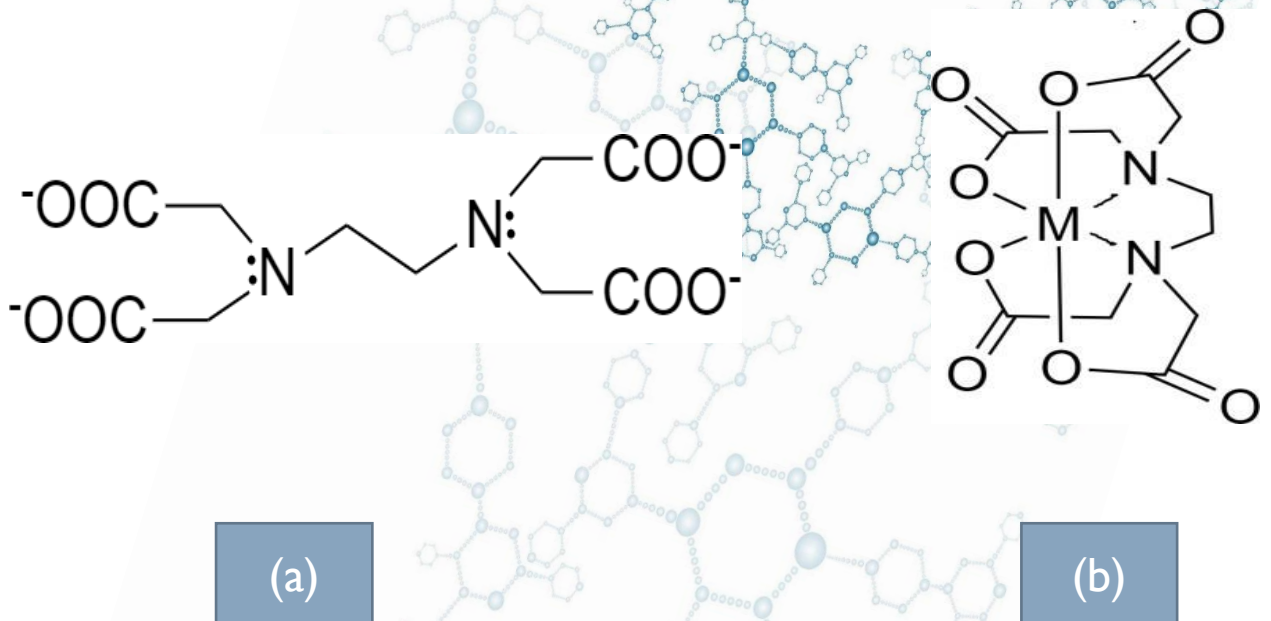


Kompleksometri adalah suatu analisis volumetri berdasarkan reaksi pembentukan senyawa kompleks antara ion logam dengan zat pembentuk kompleks (ligan) atau ligan adalah suatu unsur yang memiliki pasangan elektron bebas untuk di donorkan pada logam. Ligan yang banyak digunakan adalah dinatrium etilen,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

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).



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



Gambar : a) struktur EDTA, b) suatu kompleks M-EDTA dengan enam bilangan koordinasi (M: logam)





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

$$pK_{a1} = 0,0 \quad pK_{a2} = 1,5 \quad pK_{a3} = 2,0 \quad pK_{a4} = 2,68$$

$$pK_{a5} = 6,11 \quad pK_{a6} = 10,17$$

$pK_{a1} - K_{a4}$ adalah nilai K_a untuk proton dari karbonil dan dua K_a terakhir adalah dari proton ammonium. Berdasarkan harga-harga K_a tersebut, Y^{4-} menjadi dominan pada pH di atas 10,17 dan pada pH di atas 12, Y^{4-} menjadi satu-satunya spesi yang dominan.

EDTA (H_4Y) dapat berupa garam dinatrium Na_2H_2Y , dalam larutannya berupa H_2Y^{2-} yang bereaksi dengan ion logam membentuk kompleks yang kuat dengan perbandingan 1:1. Pembentukan kompleks logam-EDTA dapat digambarkan pada reaksi antara ion logam M^{2+} dan EDTA (H_2Y^{2-}),



Untuk kation lain adalah sebagai berikut,



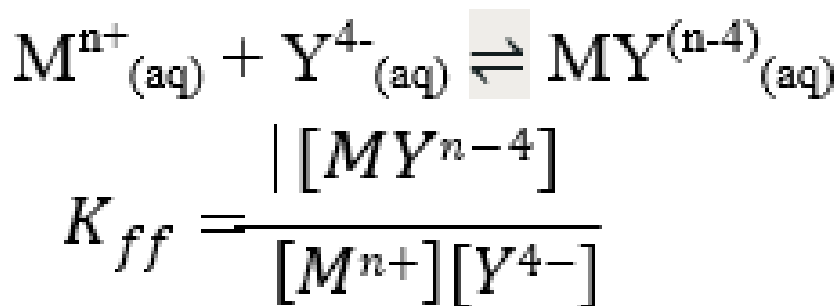
Pada reaksi-reaksi ini, satu mol ion logam bereaksi dengan satu mol EDTA membentuk ion/senyawa kompleks dan dua mol ion H^+ . Reaksi tersebut juga menunjukkan bahwa disosiasi kompleks dipengaruhi oleh pH larutan, sehingga pengaturan pH pada titrasi kompleksometri dengan EDTA sangat penting. Tabel 9.2 menyajikan pH minimum kompleks EDTA dengan beberapa ion logam. Pada Tabel tersebut dapat dilihat bahwa untuk ion logam bermuatan +2 cenderung membentuk kompleks yang stabil pada pH basa atau sedikit asam. Ion logam dengan muatan +3 atau +4 membentuk kompleks pada pH yang lebih rendah.



Tabel 1. pH pembentukan kompleks logam-EDTA

pH	Ion logam
1 – 3	Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+}
4 – 6	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}
8 – 10	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}

Stabilitas kompleks dinyatakan dengan konstanta pembentukan kompleks, untuk kompleks M^{n+} dan EDTA (Y^{4-}),



Reaksi tersebut hanya memperhitungkan EDTA yang terionisasi sempurna (Y^{4-}). Pada pH rendah akan terdapat spesies lain, HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , bahkan H_4Y . Konstanta pembentukan kompleks logam-EDTA cukup besar (Tabel 9.3) yang menandakan reaksi bergerak ke arah pembentukan produk.

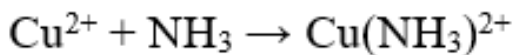


Tabel 2. Konstanta pembentukan kompleks logam-EDTA sebagai $\log K_f$ ($i=0,1$ pada 20°C)

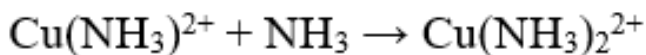
Mg^{2+}	8,7	Cd^{2+}	16,6	Fe^{3+}	25,1
Ca^{2+}	10,7	Pb^{2+}	18,0	Cr^{3+}	24,0
Co^{2+}	16,3	Ba^{2+}	7,8	Ag^+	7,3
Cu^{2+}	18,8	Al^{3+}	16,3	Na^+	1,7

Larutan standar EDTA dapat dibuat dari garamnya, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Larutan ini dapat langsung digunakan, namun untuk hasil yang lebih akurat standarisasi dapat dilakukan dengan menitrasi dengan larutan standar primer CaCO_3 .

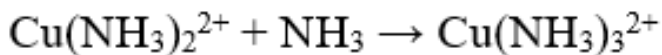
Titrasi kompleksometri umumnya menggunakan ligan multidentat bukan unidentat, karena kompleks dengan ligan unidentat pembentukannya terjadi secara bertingkat sehingga perubahan pada saat titik ekuivalen sulit diamati. Beberapa ligan unidentat dapat membentuk kompleks dengan tetapan kesetimbangan yang besar, namun secara analitik tidak dapat diterapkan dalam titrasi kompleksometri. Misalnya pada reaksi tembaga dengan ammonia,



$$K_1 = 2,0 \times 10^4$$



$$K_2 = 4,7 \times 10^3$$

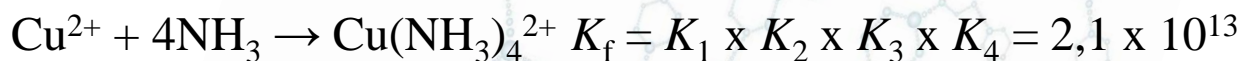


$$K_3 = 1,1 \times 10^3$$



$$K_4 = 2,0 \times 10^2$$

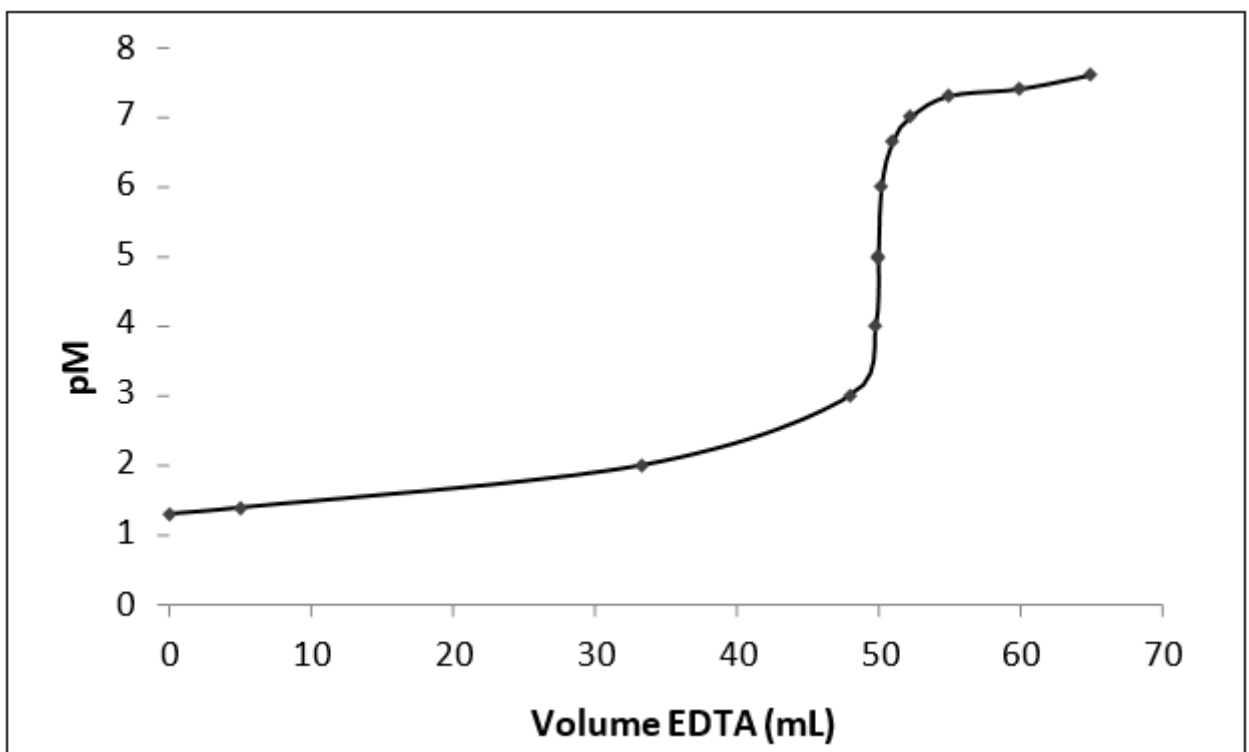
Dari reaksi-reaksi ini, maka tetapan pembentukan kompleksnya



Nilai K_f untuk kompleks ini cukup besar, namun tidak dapat dijadikan dasar untuk analisis titrasi secara kuantitatif. Hal ini disebabkan karena pembentukan kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ berlangsung secara bertingkat. Pada proses pembentukannya, sebelum reaksi pertama (pembentukan $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$) selesai, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ sudah mulai terbentuk. Hal yang sama juga terjadi pada reaksi lanjutannya. Dengan demikian, perubahan yang tajam pada kurva titrasi tidak terlihat. Hal ini berbeda dengan pembentukan kompleks dengan ligan polidentat yang pembentukan kompleksnya hanya terjadi dalam satu tingkat

Kurva Titrasi Kompleksometri

Kurva titrasi kompleksometri merupakan plot pM dan volume larutan EDTA yang ditambahkan (Gambar 9.6). pM adalah logaritma negatif konsentrasi ion logam bebas, $pM = -\log [M^{n+}]$. Sebagaimana pada kurva titrasi asam-basa, titik ekuivalen titrasi berada pada titik infleksi/pembengkokan kurva yaitu saat pM mengalami kenaikan secara drastis terhadap volume larutan EDTA.



Gambar 1. Kurva titrasi kompleksometri untuk 50 mL M^{2+} 0,05 M dengan EDTA 0,05 M pada pH tertentu.



Indikator



Titration can be determined with the addition of an indicator that is useful as a sign that the end point of the titration has been reached. There are five requirements for an indicator ion of a metal to be used in the visual detection of the end point, namely :

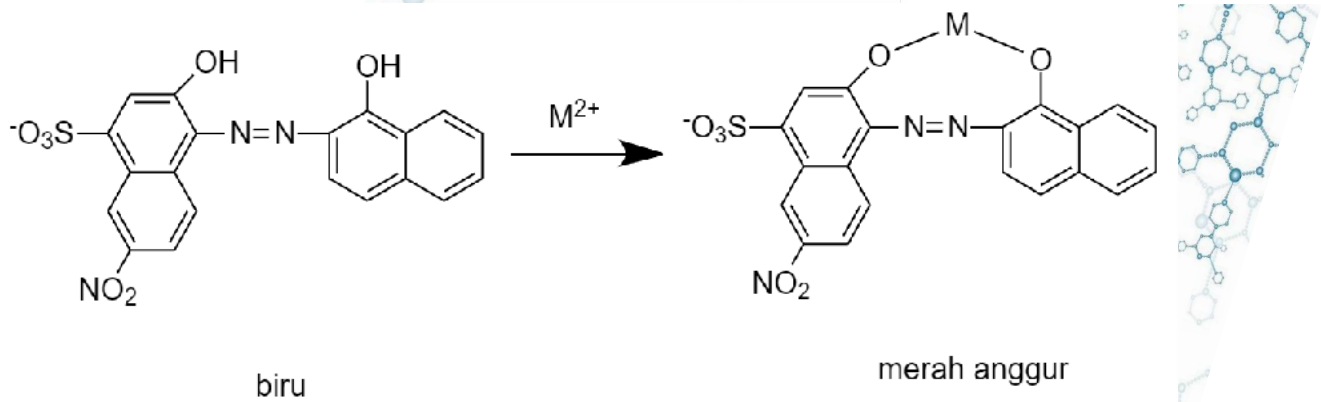
- a. The reaction color must be such that before the end point, when almost all metal ions have formed a complex with EDTA, the solution will be a strong color.
- b. The reaction color must be specific (special), or at least selective.
- c. The metal-indicator complex must have a stability that is sufficient, otherwise, because of dissociation, a color change will not be obtained.
- d. The metal-indicator complex must be less stable than the metal-EDTA complex to ensure that at the end point, EDTA displaces metal ions from the metal-indicator complex to form the metal-EDTA complex. This displacement must be sharp and fast.
- e. The color contrast between the free indicator and the metal-indicator complex must be such that it is easy to observe. The indicator must be very sensitive to metal ions (that is, to pM) so that a color change occurs as close as possible to the equivalence point.

Indikator Titrasi Kompleksometri



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

Misalnya, penggunaan indikator Eriochrome Black T (EBT) pada titrasi Ca^{2+} dengan EDTA. Sebelum titrasi, indikator EBT ditambahkan ke dalam larutan Ca^{2+} , sehingga terbentuk kompleks Ca-EBT yang berwarna merah anggur (Gambar 8.8). Selama titrasi, EDTA (tak berwarna) akan bereaksi dengan Ca^{2+} dan menarik Ca^{2+} yang terikat oleh EBT, karena K_f kompleks Ca-EDTA lebih besar dari Ca-EBT. Setelah semua Ca^{2+} terikat oleh EDTA, larutan berubah warna menjadi biru (warna asal EBT) karena EBT tidak lagi mengikat Ca^{2+} . Perubahan warna inilah yang digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi.



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

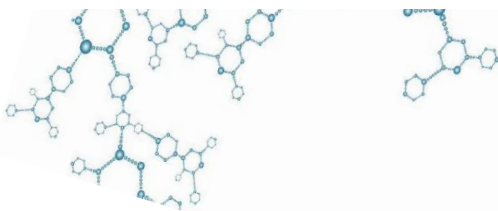
Akurasi titik akhir titrasi tergantung pada kekuatan kompleks logam- indikator dan logam-ligan. Apabila kompleks logam-indikator terlalu kuat, maka perubahan warna akan terdeteksi setelah titik ekuivalen. Dan sebaliknya, apabila kompleks logam-indikator terlalu lemah, maka perubahan warna terjadi sebelum titik ekuivalen. Sebagian besar indikator metalokromik adalah asam atau basa lemah, sehingga perubahan warnanya dipengaruhi oleh pH (Tabel 9.4).



Tabel 9.4. Beberapa contoh indikator metalokromik.

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

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



KESTABILAN KOMPLEKS



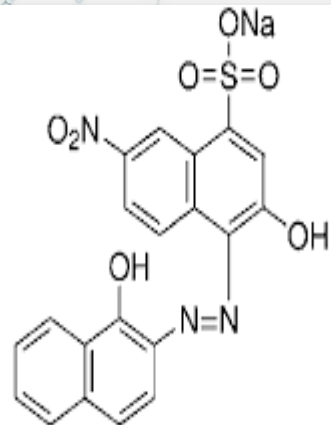
Faktor-faktor yang mempengaruhi kestabilan kompleks, yaitu :

- 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 asamlewis (penerima pasangan electron) kelas A dan kelas B. Logam kelas A dicirikan oleh larutnafinitas (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.

Indikator yang banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri

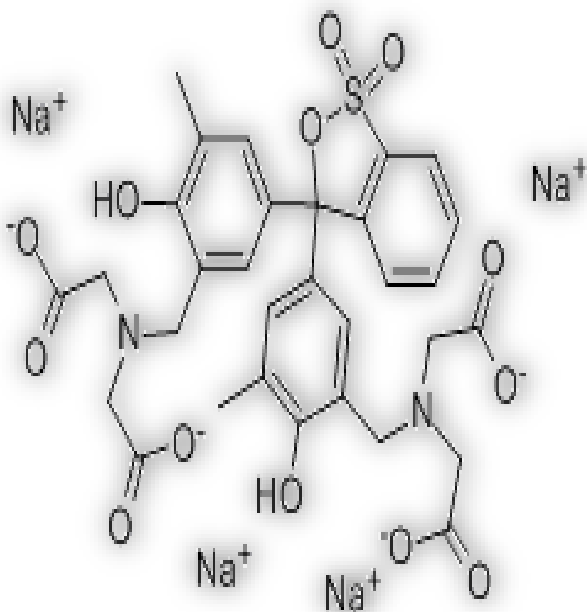
a. Hitam eriokrom

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

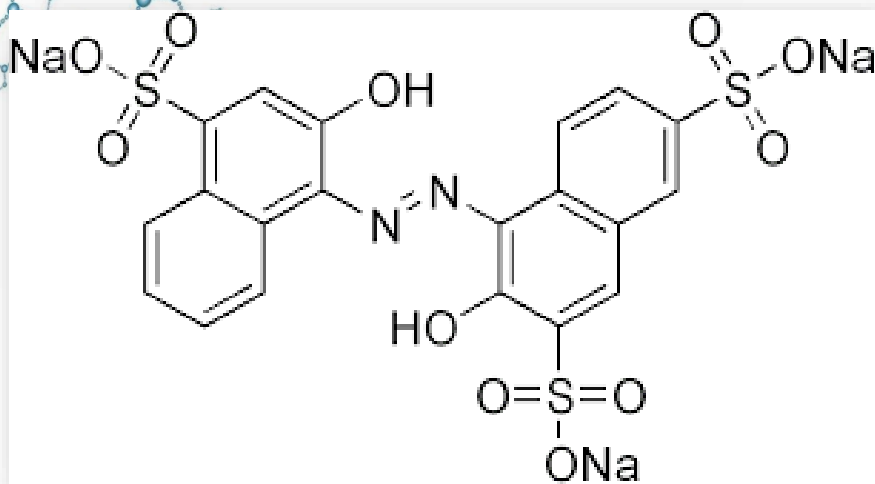
Indikator ini berwarna kuning sitrun dalam suasana asam dan merah dalam suasana alkali. Kompleks logam-jingga xilenol berwarna merah, karena itu digunakan pada titrasi dalam suasana asam.



Indikator yang banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri

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.



Metode-metode titrasi kompleksometri



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. Larutan ion logam dititrasi langsung dengan larutan ion standar EDTA yang sebelumnya telah di buffer terlebih dahulu.

b. Titrasi Kembali

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

Metode-metode titrasi kompleksometri



c. Titrasi Substitusi

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



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

d. Titrasi Tidak Langsung

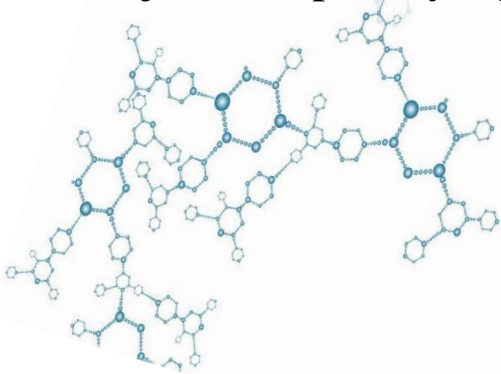
Titrasi ini beberapa jenis telah dilaporkan, antara lain penentuan sulfat dengan menambahkan larutan baku barium berlebihan dan menitrasi kelebihan tersebut dengan EDTA. Juga pospat sudah ditentukan setelah pengendapan 151 sebagai $MgNH_4PO_4$ yang tidak terlalu sukar larut lalu menitrasi kelebihan Mg.

e. Titrasi alkalimetri

Dengan menambahkan larutan Na_2H_2Y berlebihan kepada larutan analat yang bereaksi netral. Ion hydrogen yang dibebaskan dititrasi dengan larutan baku basa.

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.



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 Badapat dititrasi pada pH = 11; Mn^{2+} , Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Pb, Cu, Ti, dan V dapat dititrasi pada pH 4,0- 7,0. terakhir logam seperti Hg, Bi, Co, Fe, Cr, Ca, In, Sc, Ti, V dan Th dapat dititrasi pada pH 1,0 - 4,0. EDTA sebagai garam natrium, Na_2H_2Y sendiri merupakan standar primer sehingga tidak perlu standarisasi lebih lanjut, kompleks yang mudah larut dalam air ditemukan. Suatu titik ekivalen segera tercapai dalam titrasi demikian dan akhirnya titrasi kompleksometri dapat digunakan untuk penentuan beberapa logam pada operasi skala semi-mikro.



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+} dititrasi secara kompleksometri dengan larutan EDTA dan digunakan petunjuk EBT. Pertama-tama EDTA akan bereaksi dengan ion Ca^{2+} , kemudian dengan ion Mg^{2+} dan akhirnya dengan senyawa rangkai Mg-EBT yang berwarna merah anggur. Titik akhir pada pH 7-11, dengan adanya perubahan warna dari merah anggur menjadi biru yang berasal dari larutan penunjuk yang bebas

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.

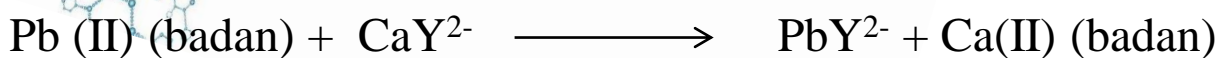
Kegunaan Titrasi Kompleksometri

c. Analisis Kadar Attapulgitte dalam Tablet A

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

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

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



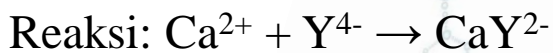


Contoh Soal 1

Kadar kalsium karbonat pada cangkang telur akan ditentukan dengan titrasi kompleksometri. Sebanyak 5,7260 g cangkang telur yang telah dikeringkan dilarutkan dalam 25 mL larutan HCl 6,00 M. Bagian yang tak larut dipisahkan melalui penyaringan dan filtrat hasil penyaringan diencerkan sehingga volumenya 250 mL. Sebanyak 10 mL hasil pengenceran dititrasi dengan larutan EDTA 0,0502 M pada pH 10. Jika titik akhir titrasi dicapai setelah penambahan 39,88 mL EDTA, berapakah kadar kalsium karbonat dalam sampel cangkang telur (% b/b).



Jawab:



$$\text{mol EDTA (Y}^{4-}) = 0,0502 \times 39,88 = 2,0 \text{ mmol}$$

$$\text{mol CaCO}_3 = \text{mol Ca}^{2+} = \text{mol EDTA} = 2,0 \text{ mmol}$$

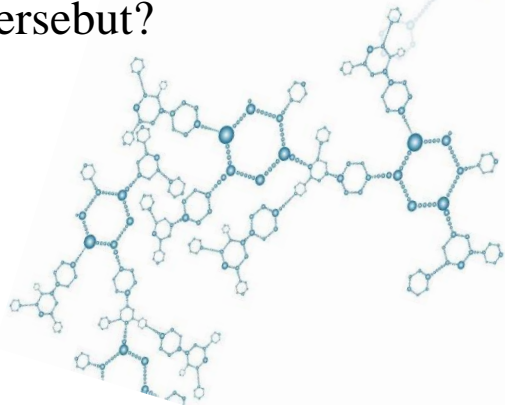
$$\text{massa CaCO}_3 = 2,0 \text{ mmol} \times 100 \text{ mg/mmol} = 200 \text{ mg (dalam 10 mL)}$$

$$\text{massa CaCO}_3 = \frac{250 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times 200 \text{ mg} = 5000 \text{ mg (dalam 250 mL)}$$

$$\text{Persen berat CaCO}_3 = \frac{5000 \text{ mgg}}{5726 \text{ mgg}} \times 100\% = 87,32\%$$

Contoh Soal 2

21,0 mL larutan standar EDTA distandarkan dengan 25,0 mL 0,011 M CaCO_3 . 75 mL sampel air sadah memerlukan 29,5 mL larutan EDTA tersebut diatas untuk menentukan kesadahan total sebagai mg CaCO_3 perliter. Hitunglah ppm CaCO_3 dan ppm Ca dalam sampel air tersebut?



Jawab :

$$21 \text{ mL EDTA} \cdot M_{\text{EDTA}} = 25 \text{ mL CaCO}_3 \cdot 0,011 \text{ M CaCO}_3$$

$$M_{\text{EDTA}} = 0,0131 \text{ M EDTA} \cdot 100,1 \text{ mg/mmol}$$

$$\begin{aligned} \text{mg CaCO}_3 &= 29,5 \text{ mL EDTA} \cdot 0,0131 \text{ M EDTA} \cdot 100,1 \text{ mg/mmol} \\ &= 38,6836 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\text{Ppm CaCO}_3 = 38,6836 \text{ mg} / 0,075 \text{ L} = 515,78 \text{ ppm}$$

$$\text{Mg Ca} = 29,5 \text{ mL EDTA} \cdot 0,0131 \text{ M EDTA} \cdot 40 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Ppm Ca} = 15,456 \text{ mg} / 0,075 \text{ L} = 206,1 \text{ ppm}$$

