



MODUL KIMIA DASAR ANORGANIK
KES 202 (KJ010)

Materi Pertemuan 8
METODE VOLUMETRI

Disusun Oleh:
Reza Fadhillah, S.TP., M.Si

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2018

Pengertian

Analisis Volumetri adalah analisis kuantitatif yang didasarkan pada jumlah atau volume suatu larutan yang telah diketahui konsentrasinya yang diperlukan untuk bereaksi sempurna dengan sejumlah komponen larutan yang belum diketahui konsentrasinya, terminologinya volume pada jumlah reagen yang ditambahkan tepat sama dengan yang diperlukan untuk bereaksi sempurna oleh zat yang dianalisis.

Semua metoda titrimetri tergantung pada larutan standart yang mengandung sejumlah reagen persatuan volume larutan dengan ketetapan yang tinggi. Konsentrasi dinyatakan dalam Normalitas (g.ek/ l) atau dapat juga Molaritas (g.mol/l). Larutan standar disiapkan dengan reagen murni secara tepat, karena tidak semua standar tersedia dalam keadaan murni. Oleh karena itu dikenal standar primer, yaitu zat yang tersedia dalam komposisi kimia yang jelas dan murni. Larutan tersebut hanya bereaksi pada kondisi titrasi dan tidak melakukan reaksi sampingan. Tidak berubah ataupun bereaksi ditempat terbuka (atmosfer). Berat ekuivalen sebaiknya cukup besar, untuk menghindari kesalahan akibat penimbangan. Bila suatu asam atau basa maka hendaknya mempunyai tetapan ionisasi besar. Standar primer yang biasa digunakan dalam titrasi volumetri antara lain:

Syarat-syarat yang harus dipenuhi untuk dapat melaksanakan metode volumetri adalah sebagai berikut:

1. Reaksi harus dapat berlangsung cepat sehingga perubahan yang terjadi dapat langsung diamati
2. Interaksi antara pentiter dan zat yang ditentukan harus berlangsung secara stoikiometri dengan faktor stoikiometrinya berupa bilangan bulat, faktor stoikiometri harus diketahui atau ditetapkan secara pasti, karena faktor ini perlu untuk perhitungan hasil titrasi
3. Reaksi pembentukan produk dapat berlangsung sempurna pada titik akhir titrasi atau dengan kata lain ketetapan kesetimbangan reaksi sangat besar
4. Harus ada perubahan yang terlihat pada saat tercapainya titik ekuivalen
5. Harus ada indikator untuk mengetahui terjadinya perubahan yang menunjukkan bahwa reaksi berlangsung sempurna.

A. KLASIFIKASI METODA VOLUMETRI

Metoda volumetri secara garis besar dapat diklasifikasikan dalam empat katagori sebagai:

1. Titrasi asam-basa (reaksi netralisasi) Reaksi asam-basa didasarkan pada proses netralisasi. Jika larutan bakunya adalah larutan basa, maka zat yang akan ditentukan haruslah bersifat asam, begitu pula sebaliknya. Berdasarkan sifat larutan bakunya, titrasi dibagi atas: Asidimetri, adalah titrasi penetralan yang menggunakan larutan Baku asam sebagai titran Secara teori reaksi asidimetri digambarkan melalui persamaan. Alkalimetri, adalah titrasi penetralan yang menggunakan larutan Baku basa sebagai titran.
2. Titrasi oksidasi-reduksi (redoks) Pada reaksi redoks ini yang terjadi adalah reaksi antara senyawa atau ion yang bersifat oksidator sebagai

analit dengan senyawa atau ion yang bersifat reduktor sebagai titran, begitu pula sebaliknya. Berdasarkan larutan Baku yang digunakan, titrasi oksidasi-reduksi dibagi atas: Oksidimetri, adalah metode titrasi redoks dimana larutan baku yang digunakan bersifat sebagai oksidator. Yang termasuk titrasi oksidimetri adalah: Permanganometri, larutan bakunya: KMnO_4 , Dikromatometri, larutan bakunya: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Serimetri, larutan bakunya : $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Iodimetri, larutan bakunya: I_2 ,. Reduksimetri, adalah metode titrasi redoks dimana larutan Baku yang digunakan bersifat sebagai reduktor. Yang termasuk titrasi reduksimetri adalah: Iodometri, larutan bakunya: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3. Titrasi Pengendapan (presipitasi) Pada reaksi pengendapan, yang terjadi adalah reaksi penggabungan ion yang menghasilkan endapan. Yang termasuk titrasi pengendapan adalah: Argentometri, larutan bakunya: AgNO_3 Merkurimetri, larutan bakunya: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ atau logam raksa itu sendiri
4. Titrasi pembentukan kompleks (kompleksometri) Titrasi pembentukan kompleks (kompleksometri) digunakan untuk menetapkan kadar ion-ion alkali dan alkali tanah atau ion-ion logam. Larutan bakunya adalah EDTA.

B.KLASIFIKASI BERDASARKAN CARA TITRASINYA:

1. Titrasi langsung yaitu titrasi dengan menambahkan titer langsung kedalam larutan yang mengandung zat yang ditentukan, Cara ini lebih disukai karena cepat. Cara ini lebih disukai bila tersedia pentiter, pelarut dan Cara penentuan Titik akhir titrasi cukup tinggi, jika persyaratan tidak terpenuhi digunakan titrasi kembali, atau tidak langsung.
2. Titrasi tidak langsung yaitu titrasi dengan menambahkan larutan baku (pentiter pertama) dalam jumlah berlebih kedalam larutan yang ditentukan kemudian kelebihan pentiter pertama yang tidak bereaksi dengan zat yang ditentukan dititrasi dengan larutan baku kedua (pentiter kedua).

C. LARUTAN BAKU PRIMER

Oleh sebab semua perhitungan dalam volumetri didasarkan pada kepekatan pentiter, maka kepekatan pentiter tersebut harus diketahui secara teliti. Karena persyaratan yang sangat penting harus dipenuhi maka pentiter disebut larutan baku Larutan baku primer biasanya juga disebut dengan istilah larutan standar. Satuan larutan Baku primer biasanya menggunakan Mol (molaritas) atau N (normalitas). Baku primer adalah larutan yang konsentrasinya dapat diketahui dengan tepat dan teliti sebelum dilakukan proses titrasi. Larutan baku primer dapat dibuat dengan cara melarutkan sejumlah berat tertentu bahan kimia atau senyawa pada sejumlah berat tertentu pelarut yang sesuai. Zat-zat yang dapat digunakan sebagai baku primer harus memnuhi persyaratan berikut:

1. Zat tersebut sangat murni ($100 \pm 0,02 \%$) atau harus dapat dimurnikan dengan pengabluran kembali. Zat-zat yang mempunyai kemurnian rendah (99, 9%) sering dipakai sebagai zat baku primer padahal ini ini adalah zat baku sekunder atau zat baku kerja.
2. Susuna kimia yang tepat sesuai dengan rumusnya. Zat harus mantap pada suhu kamar, tidak boleh berubah susunan kimianya, pada saat pengeringan dengan suhu tinggi, dan tidak boleh menyerap air dan CO₂ dari udara
3. Zat itu harus bereaksi dengan zat yang ditentukan secara stoikiometri, cepat dan terukur.
4. Zat itu harus mempunyai bobot molekul yang tinggi, karena zat ini diperlukan sedikit sehingga apabila bobot molekul rendah kesalahan tinggi , tetapi bila mempunyai bobot molekul tinggi kesalahan akan kecil.

Tabel 6.1

contoh baku primer dan sekuder yang sering digunakan dalam analisis volumetri.

No	Baku primer	Baku sekunder
1	H ₂ C ₂ O ₄ ·2 H ₂ O (as. oksalat), C ₆ H ₅ COOH (as. benzoat), KHP	NaOH
2	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O, Na ₂ CO ₃	HCl
3	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O As ₂ O ₃ (arsen trioksida)	KMnO ₄
4	As ₂ O ₃ ,	Iodium
5	K ₂ Cr ₂ O ₇ , KBrO ₃ , KIO ₃	. Na ₂ S ₂ O ₃
6	NaCl, NH ₄ CNS	AgNO ₃
7	CaCO ₃ , Zn SO ₄	EDTA
8	As ₂ O ₃ ,, serbuk Fe pa	Serium (IV) Sulfat

D. TITRASI ASAM BASA

Kimia Dasar

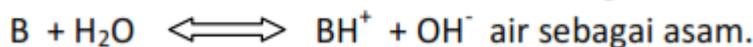
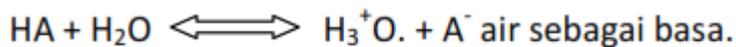
1. PRINSIP TITRASI ASAM BASA

Titration asam basa merupakan cara yang cepat dan mudah untuk menentukan jumlah senyawa-senyawa yang bersifat asam dan basa. Kebanyakan asam basa organik dan anorganik dapat dititrasi dalam larutan air. Untuk menentukan asam digunakan basa kuat, sedangkan untuk

menentukan basa digunakan asam kuat, titik akhir titrasi biasanya digunakan bantuan indicator asam –basa yang sesuai atau dengan bantuan peralatan (misalnya potensiometer, konduktometer). Titrasi asam-basa dapat dianggap sebagai interaksi pasangan asam –basa berpasangan menurut teori Bronsted-Lowry: yaitu

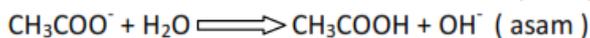
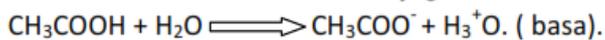


Tujuan dari suatu titrasi misalnya dari suatu larutan basa dengan larutan standar suatu asam adalah untuk menetapkan jumlah asam yang secara kimiawi adalah tepat ekuivalen dengan jumlah basa yang ada, dan hasilnya larutan garam yang bersangkutan. Pada titrasi asam basa, proton ditransfer dari suatu molekul ke molekul lain. Dalam air, proton tersolvasi sebagai H_3O^+ . Reaksi asam basa bersifat reversible



Disini $[\text{A}^-]$ adalah basa konjugasi, $[\text{BH}^+]$ adalah asam konjugasi ini berarti secara umum

Asam + basa \rightleftharpoons basa konjugasi + asam konjugasi.



$$\text{Disini } K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \text{ dan } K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]}$$

Jika $K_W = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ adalah hasil kali ionik air, maka adalah mungkin untuk

menyatakan $[\text{H}^+]$ dalam persamaan reaksi yang mengandung suku K_A , K_B dan K_W untuk berbagai tipe asam kuat dan lemah serta basa. Jadi titrasi ini merupakan titrasi netralisasi

Titrasi asam basa dapat memberikan titik akhir yang cukup tajam dan untuk itu digunakan pengamatan dengan indicator bila pH pada titik ekuivalen antara 4- 10. Demikian juga titik akhir titrasi akan tajam pada titrasi asam atau basa lemah jika penitrasiannya adalah basa atau asam kuat dengan perbandingan tetapan disosiasi asam lebih besar dari 10^4 . Selama titrasi asam basa, pH berubah secara khas, pH berubah drastis bila volume titrannya mencapai titik akhir ekuivalen. Kecuraman

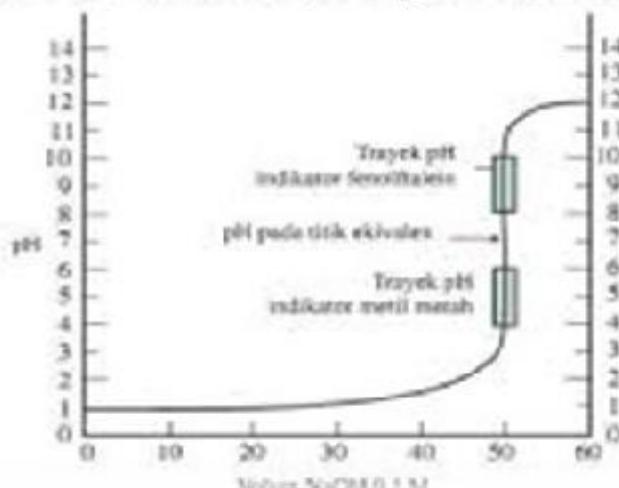
2. KURVA TITRASI ASAM BASA

Pada titrasi asam kuat dengan basa kuat, maka kurva titrasinya merupakan hubungan antara volume basa sebagai penitrasi (sumbu X) dengan pH (sumbu Y)

Contoh : Jika 50,0 ml HCl 0,1 M dititrasi dengan NaOH 0,1 M hitung pH pada saat mulai titrasi dan pada saat titik ekuivalen dan setelah penambahan 10,0 ml, 50,0 ml dan 60,0 ml.

- a. pH mula-mula karena HCl asam kuat terurai sempurna $[H_3O^+]$ atau $[H^+] = -\log (0,1) = 1$.
- b. Setelah penambahan 10 ml basa $[H^+] = \frac{(50 \times 0,1) - (10 \times 0,1)}{(50 + 10)} = 6,67 \times 10^{-2} M$
- pH = $(2 - \log 6,67) = 1,18$.
- c. Pada saat titik ekuivalen $[H^+] = [OH^-] = pH = 7$. Karena $\sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7}$
- d. Pada saat penambahan NaOH 60 ml $[H^+] = \frac{(60 \times 0,1) - (50 \times 0,1)}{(60 + 50)} = 1/110$
- $= 9,1 \times 10^{-3} M = [OH^-]$.
- pH = $3 - \log 9,1 = 2,04$.
- pH = $14 - 2,04 = 11,96$.

Kurva Titrasi Titrasi Asam Kuat dengan Basa Kuat



Gambar 6.1.

Kurva titrasi asam kuat dengan basa kuat (a) dan asam kuat

a. Penerapan

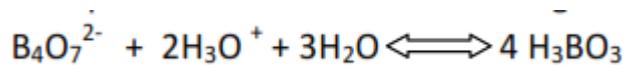
Dalam pemeriksaan kimia dengan Cara titrasi asam basa dalam pelarut air diperlukan larutan Baku dan larutan cuplikan zat yang Akan ditentukan, karena itu sebelum melakukan pemeriksaan harus menyediakan larutan baku asam basa dilanjutkan dengan penentuan cuplikan.

b. Baku primer Natrium Tetra Borat (Boraks)

Boraks, $Na_7B_4O_{20} \cdot 10 H_2O$ (bobot molekul= 381,4) dapat diperoleh dalam keadaan murni. Sejumlah boraks ditimbang dengan seksama dilarutkan kedalam air dan kemudian dititrasi dengan larutan HCl dengan indikator metil merah. Didalam air anion tetra borat mengalami penguraian sebagai berikut:



Dari persamaan reaksi ini dapat dilihat bahwa titrasi tetra borat sebagai titrasi basa pasangan dari asam borat yang bersifat asam lemah (pKa = 9,2) yang telah tertitrasi 50%, Karena itu proses titrasi keseluruhan dengan HCl adalah sebagai berikut:



Dari persamaan ini bahwa bobot ekivalen boraks adalah setengah bobot molekul.

c. Pembuatan Baku Asam.

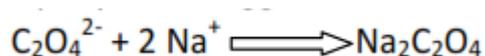
Dalam analisis kimia cara titrasi dalam pelarut air larutan baku HCl 0,1N paling sering dipakai, sedangkan asam-asam lain, seperti H₂SO₄, HNO₃ atau HClO₄ jarang digunakan. Larutan baku HCl dibuat dengan cara mengencerkan asam klorida pekat, yang mengandung kira-kira 36 % b/v HCl sampai kira-kira yang dikehendaki. Dengan Rumus $V_1N_1 = V_2N_2$.

Tabel 6.2
Daftar tabel asam pekat

Reagen	Massa jenis (g/ml)	Persen massa	Molaritas	Normalitas
Asam Sulfat (H ₂ SO ₄)	1,84	96	18	36
Asam klorida (HCl)	1,18	36	12	12
Asam nitrat (HNO ₃)	1,42	70	16	16
Asam (CH ₃ COOH)	1,05	100	17,5	17,5
Lar Amonia	0,90	28	15	15

d. Pembuatan baku Basa.

Larutan baku basa yang sering digunakan dalam titrasi asam basa yaitu NaOH 0,1 N sedangkan KOH kadang-kadang digunakan. Dalam prakteknya untuk membuat larutan NaOH harus dilarutkan dengan air yang bebas CO₂ karena sering terjadi berubah menjadi ion karbonat. Kenormalan NaOH dapat dibakukan dengan HCl tetapi lebih baik menggunakan baku primer, dan sering digunakan yaitu asam oksalat (H₂C₂O₄ · 2 H₂O BM = 126 atau BE = 63) atau dapat pula menggunakan Kalium biftalat (C₈H₅O₄ K BM = 204,2)



Indikator yang dapat digunakan phenol ptalein. Indikator Warna Trayek pH Asam Basa

- 1) Metil Kuning Merah Kuning Jingga 2, 9 – 4, 0
- 2) Metil Jingga Merah Jingga Kuning 3, 1 – 4, 4
- 3) Bromo Fenol Blue Kuning Ungu 3, 0 – 4, 6
- 4) Merah Metil Merah Kuning 4, 2 - 6, 2

- 5) Fenol Merah Kuning Merah 6, 4 – 8, 0
 6) Timol Blue Kuning Biru 8, 0 – 9, 6
 7) Phenolphthalein Tidak Berwarna Merah Ungu 8, 0 – 9, 8

Contoh:

Hitunglah N NaOH jika bobot asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ditimbang 0,2450 gr pembakuan larutan NaOH yang diperlukan 40,35 ml

$$\text{Penyelesaian N NaOH} = \frac{\text{mg asam oksalat}}{\text{BE asam oksalat} \times \text{ml titrasi}} = \frac{245}{63 \times 40,35} = 0,0963 \text{ N}$$

Contoh:

Penetapan kadar asam asetat ditimbang seksama 1gr sampel asam asetat dimasukan ke labu Erlenmeyer tambah aquades tambah indicator pp dititrasi dengan NaOH dengan N 0,0963 memerlukan 5,50 ml Berapa % kadar asam asetat tsb ($\text{CHCOOH} = 60$)

Penyelesaian

$$\text{Kadar} = \frac{\text{ml titrasi} \times \text{N nNaOH} \times \text{BE asam cuka} \times 100 \%}{\text{mg sampel}}$$

$$= \frac{5,5 \times 0,0963 \times 60 \times 100 \%}{1000} = 3,18 \%$$

3. TITRASI REDOK

Titration redox mengacu pada setiap perubahan kimia terjadi pada bilangan oksidasi, redox istilah dari reduksi dan oksidasi, oksidasi merupakan perubahan dimana terjadi kenaikan bilangan oksidasi, berarti proses oksidasi disertai dengan hilangnya elektron sedangkan reduksi memperoleh elektron. Oksidator adalah senyawa dimana atom yang terkandung mengalami penurunan bilangan oksidasi, sebaliknya reduktor atom yang terkandung mengalami kenaikan bilangan oksidasi. Oksidasi-reduksi selalu berlangsung bersama dan saling mengkompensasi satu sama lain.

Banyak sekali metoda volumetri yang berprinsipkan pada transfer elektron, pada reaksi redox ini elektron ditranfer dari donor ke akseptor. Berbagai titrasi redox dapat digunakan dalam analisis titrasi volumetri asalkan kesetimbangan yang tercapai setiap penambahan titran dapat berlangsung dengan cepat, dan diperlukan juga adanya indikator yang mampu menunjukkan titik ekuivalen stoikiometri dengan akurasi yang tinggi, banyak titrasi redox dilakukan dengan menggunakan indikator warna.

Dua setengah reaksi untuk setiap titrasi redox selalu dalam kesetimbangan pada seluruh titik setelah mulainya titrasi, sehingga potensial reduksi untuk separuh sel adalah identik pada seluruh titik. Sedangkan potensial sel yaitu E sel berubah selama titrasi, perubahannya spesifik pada sekitar titik ekuivalen perubahan potensial adalah yang paling besar: Variasi E

sel dengan volume titran menunjukkan bahwa titrasi redok dapat digunakan untuk menentukan titrasi yang sulit menentukan titik ekuivalenya. Karena informasi mengenai laju atau mekanismenya reaksinya tidak ada maka potensial elektroda dapat berperan sebagai petunjuk mengenai kondisi kesetimbangan. Banyak reaksi redok yang berlangsung lambat sehingga sering digunakan suatu katalis untuk mempercepat reaksinya. Kurva titrasi dapat dibuat dengan menggunakan potensial sel terhadap volume titran.

Dalam membuat kurva titrasi redok biasanya diplot grafik E sel (terhadap SCE) dengan volume titran. Seperti diketahui sebagian besar indikator redok memang sensitif, tetapi indikator sendiri merupakan zat oksidator atau reduktor, sehingga perubahan potensial perlu dipertimbangkan selama titrasi, oleh karena itu pada titrasi potensiometri dimana E sel (dibandingkan terhadap elektroda pembanding) dibaca selama titrasi, titik ekuivalen ditentukan dari kurva titrasinya. Perubahan potensial akibat penambahan volume titran dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Nernst asalkan potensial elektroda standar diketahui.

$$\text{Persamaan Nernst : } E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{keadaan tereduksi}]}{[\text{keadaan oksidasi}]}$$

Untuk reaksi $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$.

Pada kesetimbangan potensial elektroda untuk dua setengah sel reaksi adalah sama. $E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{system}}$. ini adalah potensial dari system. Untuk redok berlaku pula : $E_{\text{indikator}} = E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{system}}$.

Contoh.

Membuat kurva titrasi untuk titrasi 50 ml Fe^{3+} 0,05 N dengan 0,1 N Ce^{4+} reaksi dilakukan dalam suasana asam (H_2SO_4 1 M) diketahui $E = 0,68$ V dan $E = 1,44$ V

a. Pada permulaan titrasi potensial

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

Karena larutan tidak mengandung ion cerium maka memiliki Fe yang sangat kecil $E = 0,68$ apabila diasumsikan teroksidasi menjadi Fe^{3+} sebanyak 0,1 % berarti $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1000:1$ sehingga $E = 0,68 - 0,059 \log 1000 = 0,50$ volt.

- b. Pada penambahan Ce^{4+} 5 ml terhadap 50 ml Fe^{3+}

$$[Ce^{3+}] = \frac{5 \times 0,1}{55} - [Ce^{4+}] = 0,5/55 \text{ dan konsentrasi } Fe^{3+}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{5 \times 0,1}{55} - [Ce^{4+}] = 0,5/55 \text{ dan konsentrasi } Fe^{2+}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{[50 \times 0,05] - [5 \times 0,1]}{55} = 2,0/55,0$$

$$\text{Potensial sel: } E = E_{Ce^{04+}} - 0,0591 \log \frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}}$$

$$E_{Fe^{03+}} - 0,0591 \log$$

Karena kita tahu $[Fe^{2+}]$ dan $[Fe^{3+}]$ kita letakan pada persamaan diatas

$$E = 0,68 - 0,0591 \log = 0,64 \text{ volt.}$$

kemudian kita gunakan system $Ce^{4+} \text{ --- } Ce^{3+}$

- c. Potensial pada titik ekuivalen dapat dihitung sebagai

$$E_{eq} = \frac{E_{Ce^{04+}} + E_{Fe^{03+}}}{2} = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06 \text{ V}$$

- d. Pada penambahan 25, 1 ml Ce^{4+} terhadap larutan 50 ml 0,05 N Fe^{2+} larutan mengandung Ce^{4+} yang berlebih dan sejumlah ekuivalen Fe^{3+} dan Ce^{3+}

$$[Fe^{3+}] = \frac{25 \times 0,1}{75,1} - [Fe^{2+}] = 2,5/75,1$$

$$[Ce^{3+}] = \frac{25 \times 0,1}{75,1} - [Fe^{2+}] = 2,4/75,1$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{[25,1 \times 0,1] - [50 \times 0,05]}{75,1} + [Fe^{2+}]$$

$$= 0,01/75,1$$

Menghitung potensial Sel dari Ce^{4+} / Ce^{3+}

$$E = 1,44 - 0,0591 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 1,44 - 0,0591 \log \frac{2,5/75,1}{0,01/75,1} = 1,3 \text{ vol.}$$

Tabel 6.3
kurva titrasi Fe^{2+} dengan Ce^{4+}

Vol larutan 0,1 N Ce(IV) (ml)	E (Volt) terhadap SCE
0	-
5	0,64
10	0,66
15	0,69
20	0,69
24,9	0,82
25,0 (titik ekuivalen)	1,06
25,1	1,30
26,0	1,36
30,0	1,40

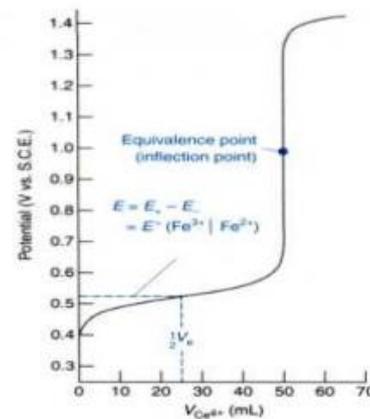
Titik ekuivalen ditandai dengan perubahan yang cukup besar pada fungsi ordinat. Kurva titrasi adalah simetri disekitar titik ekuivalen, karena pada saat perbandingan mol keadaan teroksidasi dan keadaan tereduksi sama dengan satu.

Gambar 6.2
Kurva titrasi Redoks

Titrasi Redoks

Bentuk kurva titrasi redoks

- 2.) kurva titrasi memiliki tiga wilayah
 - > Sebelum titik ekuivalen
 - > Pada titik ekuivalen (TE)
 - > Setelah titik ekuivalen
- 3.) Wilayah 1: sebelum titik ekuivalen
 - > Tiap aliquot Ce^{4+} menghasilkan mol Ce^{3+} dan Fe^{3+} yang ekuivalen
 - > Kelebihan Fe^{2+} yang belum bereaksi berada dalam larutan
 - > Jumlah Fe^{2+} dan Fe^{3+} dapat diketahui, digunakan untuk menghitung potensial sel.
 - > Sisa Ce^{4+} tidak diketahui



4. BEBERAPA SISTEM REDOK.

- a. Ce (IV) sulfat merupakan oksidator yang sangat baik dengan indikator O-fenantrolin. Pada reaksi $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + e^-$ elektron orbital 4 f yang dibebaskan. Potensial formal pasangan Ce(IV)- Ce(III) adalah 1,70 V dalam $HClO_4$; 1,60 V dalam HNO_3 , 1,42 dalam H_2SO_4 . Ce dalam H_2SO_4 distandarkan oleh $N_2C_2O_4$. Kebanyakan Ce (IV) untuk menentukan kadar Fe (II), H_2O_2 , Oksalat, As (III) dan fersianida.
- b. Kalium permanganat: Oksidator kuat, tidak memerlukan indikator, biasanya digunakan dalam medium asam $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$ $E^0 = 1,51$ V. Reaksi oksidasi terhadap $H_2C_2O_4$ berjalan lambat pada suhu ruangan, untuk mempercepat reaksi perlu pemanasan. Sedangkan reaksi dengan As (III) memerlukan katalis, titik akhir permanganate tidak permanen warna cepat hilang karena terjadi reaksi $2 MnO_4^- + 3 Mn^{2+} + 2 H_2O \rightleftharpoons MnO_2$ (tidak berwarna), larutan dalam air tidak stabil dan air teroksidasi $2 MnO_4^- + 2 H_2O \rightleftharpoons 4 MnO_2 + 3 O_2 + 4 OH^-$, penguraian dikatalisis oleh cahaya, panas asam basa, ion Mn (II) dan MnO_2 biasanya terbentuk dari dekomposisi

sendiri bersifat auto katalitik. KMnO_4 dapat distandarkan terhadap asam oksalat. atau natrium oksalat.

- c. Kalium dikromat reaksinya $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,33 \text{ V}$. Zat ini oksidasinya lemah dibandingkan KMnO_4 dan Ce (IV) . Dapat digunakan untuk analisis Fe (II) dengan indikator difenil amin sulponat. Reaksi $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Ada beberapa penerapan lain.
- d. Kalium Bromat adalah oksidator kuat reaksinya: $\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,44 \text{ V}$. merupakan standar primer, sifatnya stabil, indikator yang sering digunakan methyl orange, atau red tetapi indikator yang lebih baik α -naphthoflavon, quinolin yellow, Kalium bromat banyak digunakan dalam kimia organik, misalnya titrasi oksin. Sebagian besar titrasi kembali dengan asam arsenik.
- e. Kalium iodat (KIO_3), banyak digunakan dalam kimia analitik $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Pemakaian Iodium sebagai reagen redoks.

Karena harga E° iodium berada pada daerah pertengahan maka sistem iodium dapat digunakan untuk oksidator dan reduktor. Jika E° tidak bergantung pada pH ($\text{pH} < 8,0$) maka persamaan reaksinya $\text{I}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$ $E^\circ = 0,535 \text{ V}$.

I_2 merupakan oksidator lemah dan Iodida merupakan reduktor lemah, kelarutan cukup baik dalam air dengan pembentukan triiodida (KI_3). Iodium larut dalam larutan KI dan harus disimpan ditempat gelap dan dingin. Dapat distandarkan terhadap As_2O_3 . Cara lain dapat distandarkan dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Larutan natrium tiosulfat dapat distandarkan terhadap $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ atau dengan KIO_3 , Reaksi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{I}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ atau $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Biasanya indikator yang digunakan amilum/ kanji.

Sensitifitas warna tergantung pada pelarut yang digunakan, kompleks iod-amilum mempunyai kelarutan yang kecil dalam air sehingga biasanya ditambahkan pada mendekati titik akhir reaksi. Reaksi antara iodium dengan tio sulfat, jika larutan iodium dalam KI pada suasana netral maupun suasana asam dititrasi dengan natrium tiosulfat maka reaksi yang terjadi adalah: $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Contoh Soal

Berapakah berat ekuivalen oksidator berikut: a) $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Dan b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Jawab

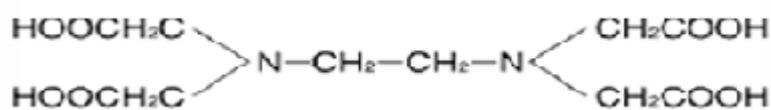
- a). $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ menunjukkan reaksi redok berikut: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ karena bilangan oksidasi berubah satu satuan maka berat ekuivalen Sama dengan bermolekul nya yaitu 278.
- b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mengalami transformasi $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$ bilangan oksidasi S berubah + 2 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) + 5/2 (dalam $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) perubahan 1/2 satuan, sehingga untuk 2 atom S perubahannya 1 satuan berarti berat ekuivalen sama dengan berat molekul = 248, 2.

5. TITRASI KOMPLEKSOMETRI

Titration kompleksometri adalah salah satu metode kuantitatif dengan memanfaatkan reaksi kompleks antara ligan dengan ion logam utamanya, yang umum EDTA (disodiummethylenediaminetetraasetat/ tritriplex/ komplekson, dll). Senyawa ini bereaksi dengan banyak kation membentuk kompleks, senyawa kompleks terdiri dari akseptor elektron (ion logam atau atom netral) dan donor elektron (donor dari molekul bukan logam). Ligan ion atau molekul merupakan donor elektron dalam satu atau lebih koordinasi. Ligan mempunyai atom elektronegatif misalnya nitrogen, oksigen atau halogen. Ligan unidentat (monodentat) ligan yang menyerahkan satu pasang elektron untuk

membentuk ikatan kovalen dengan ion logam, contoh NH_3 , mempunyai satu pasang elektron yang tidak dipakai bersama, jadi dapat membentuk satu ikatan dengan ion logam. Ligan polidentat (multidentat) ligan yang dapat menyerahkan 1> lebih pasang elektron untuk membentuk ikatan kovalen dengan ion logam, contoh etilen diamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ mempunyai dua pasang elektron yang tidak dipakai bersama, jadi dapat membentuk dua ikatan dengan ion logam. Kelon (chelon) pereaksi pembentuk kompleks dapat digunakan sebagai pentitrasi pada penentuan kuantitatif ion logam.

Chelating agent yang larut dalam air untuk membentuk kompleks yang stabil dengan ion logam. Cincin chelate atau kelat merupakan cincin heterosiklik yang terbentuk karena interaksi antara satu ion logam (atom pusat) dengan ligan polidentat, kompleks terbentuk disebut senyawa kelat.



Ligan pembentuk kompleks yang larut dalam air disebut sesquetering agent contoh EDTA membentuk kompleks 1:1 dengan ion logam. EDTA merupakan ligan heksadentat yang paling banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri. EDTA mempunyai enam tempat mengikat ion logam 4 digugus karboksilat, 2 digugus amin. Asam Etilen diamin tetra asetat H_4Y maka garam dinatriumnya adalah $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

Dasar reaksi kompleksometri reaksi penggabungan atau asosiasi antara ion logam dan ligan membentuk kompleks yang larut dalam air, tidak semua kompleks larut dalam air karena ada kompleks yang tidak larut dalam air seperti Ni dengan dimetil glioksin. Reaksi kompleks dapat juga dinyatakan sebagai berikut:



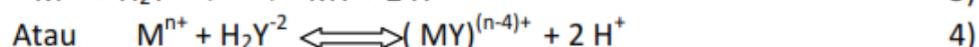
Dimana M = ion logam

Y = ligan.

Untuk menyederhanakan pembahasan yang berikut EDTA diberi Rumus H_4Y : maka garam dinatriumnya adalah $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, dan member ion pembentuk kompleks H_2Y^{2-} dalam larutan air: ia bereaksi dengan semua logam dalam rasio 1:1 Raksi dengan kation misalnya dapat ditulis:



Untuk kation lain, reaksi dapat dinyatakan:

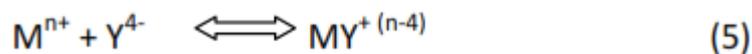


Dalam semua kasus satu mol H_2Y^{2-} yang membentuk kompleks akan bereaksi dengan satu mol ion logam, dan juga selalu terbentuk dua mol ion hydrogen. Terlihat dari persamaan (4) bahwa disosiasi kompleks akan ditentukan oleh pH larutan: menurunkan pH akan mengurangi kestabilan kompleks logam EDTA. Semakin stabil kompleks, semakin rendah pH dimana suatu titrasi EDTA dari ion logam bersangkutan dapat dilaksanakan.

Tabel Kestabilan terhadap pH dari beberapa kompleks logam-EDTA.

pH minimum adanya kompleks	Logam pilihan
1-3	$Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{3+}, Bi^{3+}$ dan Fe^{3+} .
4-6	$Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}$, dan Sn^{2+}
8-10	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}$.

Jadi terlihat, bahwa pada umumnya, kompleks EDTA dengan logam divalent adalah stabil pada larutan basa atau sedikit asam, sementara kompleks dengan ion tri dan tetravalen, mungkin terdapat dalam larutan-larutan dengan keasaman yang jauh lebih tinggi. Tetap kestimbangan atau tetapan kestabilan kompleks



$$K_{stab} = \frac{[MY^{+(n-4)}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (6)$$

Tetapan ini disebut juga tetapan kesetabilan pembentukan kompleks, suatu ion kompleks dinyatakan stabil jika harga $K_{stab} \geq 10^8$.

Tabel 6.4

Tetapan kesetabilan dari kompleks Logam EDTA yang dinyatakan sebagai log K

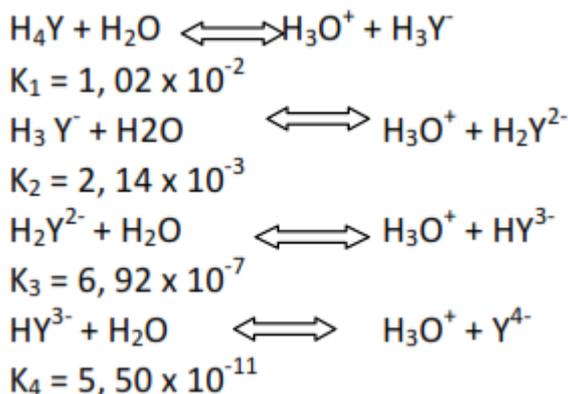
Kation	Log K stabil	Kation	Log K stabil
Mg^{2+}	8,7	Zn^{2+}	16,7
Ca^{2+}	10,7	Cd^{2+}	16,6
Sr^{2+}	8,6	Hg^{2+}	21,9
Ba^{2+}	7,8	Pb^{2+}	18,0
Mn^{2+}	13,8	Al^{3+}	16,3

Kation	Log K stabil	Kation	Log K stabil
Fe ²⁺	14,3	Fe ³⁺	25,1
Co ²⁺	16,3	Cr ³⁺	24,0
Ni ²⁺	18,6	Ce ³⁺	15,9
Cu ²⁺	18,8	Li ³⁺	2,8

Pada persamaan (6) hanya bentuk EDTA yang terionisasi penuh; yaitu ion Y⁴⁻. Pada pH rendah mungkin saja hanya terdapat HY³⁻, H₂Y²⁻, H₃Y⁻ dan bahkan mungkin H₄Y yang tidak berdisosiasi, atau dengan kata lain hanya sebagian EDTA yang tidak bergabung dengan logam, dapat berada sebagai Y⁴⁻. Selanjutnya dalam persamaan (6) ion logam Mⁿ⁺ dianggap tidak terbentuk kompleks, didalam air ia hanya berada sebagai ion terhidrasi. Jadi didalam praktek kestabilan kompleks-kompleks logam EDTA dapat diubah dengan:

- Mengubah pH.
- Adanya zat pengompeks lain.

Maka tetapan kestabilan kompleks EDTA akan berbeda dari nilai yang dicatat untuk suatu pH tertentu dalam larutan air murni. Pengaruh pH pada pembentukan kompleks, tetapan disosiasi asam EDTA (H₄Y)



Jika konsentrasi [H⁺] naik atau pH menurun reaksi kesetimbangan bergeser ke kiri pembentukan kompleks tidak terjadi, asam EDTA akan terurai tergantung pH, maka dari itu diperlukan penambahan larutan dapar untuk mempertahankan pH. Titrasi kompleksometri berjalan baik jika keefektifan pH (K_{efektif} ≥ 10⁸).

6. JENIS TITRASI EDTA.

Pada titrasi ion logam dengan EDTA dapat digolongkan pada Jenis titrasi:

- Titrasi langsung: larutan yang mengandung ion logam yang akan dianalisis di tambah larutan dapar sampai pada pH yang ditentukan Misal pH 10

dengan NH_4 larutan NH_4 dalam air) dan dititrasi langsung dengan EDTA standar. mungkin perlu untuk mencegah pengendapan hidroksida logam itu (dengan menambahkan sedikit zat pengomplek pembantu seperti asam tartrat atau sitrat atau trietanol amin). Digunakan untuk ion-ion yang tidak mengendap pada pH titrasi, reaksi pembentukan kompleksnya berjalan cepat. Contoh penentuannya ialah untuk ion-ion Mg, Ca, dan Fe.

b. Titrasi balik: karena banyak berbagai alasan ion logam tidak dapat dititrasi langsung, karena mungkin mengendap dalam keadaan pH tertentu, atau mungkin akan bereaksi pada pH tersebut dengan indikator, maka harus diberi dapar dahulu kemudian ditambahkan EDTA yang berlebih kemudian kelebihan EDTA dititrasi dengan ion logam, titik akhir titrasi dapat diketahui dengan menggunakan indikator yang sesuai. Titrasi balik yaitu titrasi yang digunakan untuk ion-ion logam yang mengendap pada pH titrasi, reaksi pembentukan kompleksnya berjalan lambat. Contoh penentuannya ialah untuk penentuan ion Ni^{3+}

c. Titrasi penggantian atau substitusi. Titrasi ini dapat digunakan untuk ion logam yang tidak bereaksi (bereaksi tetapi tidak sempurna) EDTA bereaksi lebih stabil dengan dengan indikator membentuk kompleks EDTA indikator dari pada kompleks EDTA dengan ion logam. contoh penentuannya ialah untuk ion-ion Ca dan Mg

d. Titrasi alkalimetri. Bila suatu larutan dinatrium etilen diamin tetraasetat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, ditambahkan kepada suatu larutan yang mengandung ion-ion logam terbentuk kompleks-komplek dengan disertai pembebasan dua ekuivalen ion hydrogen



Ion hydrogen yang dibebaskan dapat dititrasi dengan dengan larutan NaOH dengan indikator asam basa, atau indikator potensiometri.