

## **Kegiatan belajar 4: Analisis Volumetri Kompleksometri**

### **Capaian Pembelajaran Mata kegiatan :**

Menyusun dan menerapkan analisis kimia untuk sampel fasa padat dan fluida dengan metode volumetri kompleksometri dan pengendapan

### **Sub Capaian Pembelajaran Mata Kegiatan :**

Merancang dan melaksanakan analisis kimia sampel fasa padat mengikuti prosedur metode volumetri kompleksometri dan pengendapan.

### **Pokok-pokok Materi :**

- 4.1. Analisis volumetri kompleksometri
- 4.2. Reaksi pembentukan kompleks
- 4.3. Kestabilan kompleks
- 4.4. Titrasi yang melibatkan ligan monodentat
- 4.5. Titrasi sianida dengan ion perak (Metode Liebig)
- 4.6. Titrasi ion logam dengan EDTA
- 4.7. Kompleks EDTA dengan Logam
- 4.8. Teknik dan Kegunaan Titrasi dengan EDTA
- 4.9. Kurva titrasi
- 4.10. Indikator logam

#### **4.1. Analisis volumetri kompleksometri**

Kompleksometri adalah analisis volumetri yang melibatkan pembentukan kompleks yang stabil pada reaksi antara titrat (analit) dengan titran.

#### **4.2. Reaksi Pembentukan kompleks**

Ion kompleks adalah agregat bermuatan poliatomik terdiri dari ion logam yang bermuatan positif dikombinasikan dengan ligan (molekul netral atau ion negatif). Ligan dapat berupa ion negatif monoatomik seperti  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  atau molekul poliatomik atau ion seperti  $H_2O$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$ ,  $NH_3$ ,  $CN^-$ .

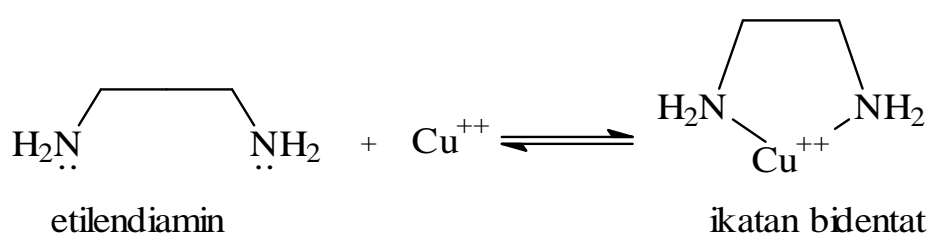
Contoh, perhatikan reaksi di bawah ini :

Reaksi antara ion perak dengan ion sianida membentuk ion kompleks  $Ag(CN)_2^-$  yang sangat stabil.



Ion pusat      ligan                  ion kompleks

Ag merupakan atom pusat dengan bilangan koordinasi 2 dan sianida merupakan ligan. Ion logam dapat menerima pasangan elektron dari donor elektron membentuk senyawa koordinasi atau ion kompleks. Ada ligan monodentat, bidentat maupun multidentat. Ion sianida disebut ligan monodentat karena berikatan dengan ion logam melalui satu atom (atom karbon). Sedangkan etilen diamin ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) merupakan contoh ligan bidentat karena berikatan dengan ion logam melalui dua ion ligan.



Contoh yang baik dari ligan bidentat adalah molekul 1,10-fenantrolin, yang membentuk ion kompleks yan stabil dengan ion  $\text{Fe}^{2+}$  yang menghasilkan warna oranye. Kompleks ini digunakan dalam kolorimetri analisis ion besi (II). Ion kompleks yang melibatkan ligan bidentat, tridentat...dsb disebut khelat dan ligannya disebut dengan agen pengkhelat.

Contoh beberapa senyawa kompleks yang lain dapat dilihat pada Tabel 4.1.

**Tabel 4.1.** Beberapa ion kompleks

Ion logam	ligan	kompleks	Nama Kompleks	Bilangan koordinasi logam
$\text{Ag}^+$	$\text{NH}_3$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	Diamin argentat (I)	2
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{NH}_3$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Tetramin kuprat (II)	4
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{CN}^-$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Heksasianoferta (III)	6

### 4.3. Kestabilan kompleks

Kestabilan suatu senyawa/ion kompleks dinyatakan oleh tetapan kestabilannya.

Jika suatu ion logam  $\text{M}^{n+}$  membentuk kompleks dengan ligan L maka terbentuk kompleks  $\text{ML}^{n+}$  :



Tetapan kestabilan kompleks ( $K_{stab}$ ) atau tetapan pembentukan kompleks ( $K_f$ ) adalah :

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

Makin besar harga  $K_f$  makin stabil kompleks yang terbentuk

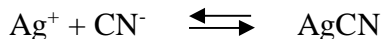
#### 4.4. Titrasi yang melibatkan ligan monodentat

Untuk titrasi ion-ion logam, ligan unidentat atau monodentat jarang digunakan tetapi ada beberapa contoh titrasi yang penting antara lain:

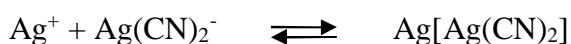
1. Titrasi menurut metode Liebig
2. Titrasi ion klorida oleh ion merkuri (II).

#### 4.5. Titrasi sianida dengan ion perak (Metode Liebig)

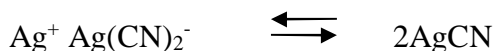
Ke dalam larutan yang mengandung sianida ditambahkan larutan perak nitrat, maka pertama-tama akan timbul endapan putih dari perak sianida yang akan melarut kembali membentuk kompleks disiano argentat.



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



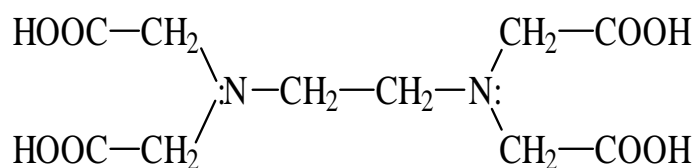
Atau



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

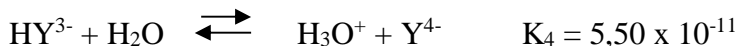
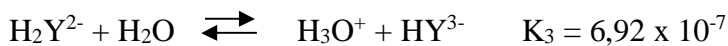
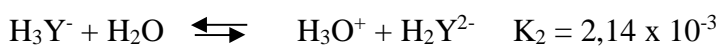
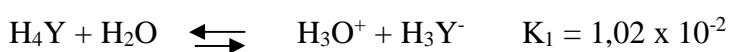
#### 4.6. Titrasi ion logam dengan EDTA

Telah dikenal berbagai ligan polidentat tetapi yang akan dibicarakan hanya titrasi ion logam dengan ligan EDTA. EDTA adalah kepanjangan dari etilen diamin tetra asetic acid merupakan titran yang banyak digunakan di dalam titasi kompleksometri. Struktur EDTA dapat dilihat pada gambar di bawah ini :



**Gambal 2.** Molekul EDTA merupakan ligan heksadentat yang mempunyai 6 pusat untuk berikatan dengan ion logam

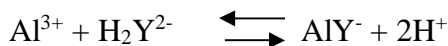
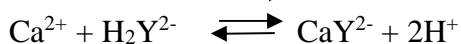
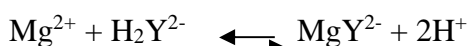
Beberapa gugus EDTA sering disingkat  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$ , dan  $\text{Y}^{4-}$ .  $\text{H}_4\text{Y}$  menyatakan EDTA sebagai asam bebasnya.  $\text{H}_4\text{Y}$  ini dalam air terionisasi melalui tahapan sebagai berikut:



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

EDTA dalam bentuk asam sukar larut dalam air, oleh karena itu pada umumnya digunakan garam dinatriumnya yaitu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  yang larut dengan baik dalam air. Nama dagang dari garam dinatrium EDTA adalah: Trilon B, Complexone III, atau Titriplex III. Selama titrasi ion logam dengan  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  selalu terjadi ion hidrogen,

contoh:

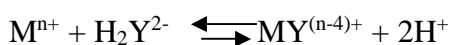


Reaksi-reaksi tersebut secara umum ditulis



Oleh karena selama titrasi terbentuk ion  $\text{H}^+$  maka untuk mencegah perubahan pH digunakan larutan buffer.

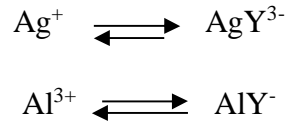
Reaksi-reaksi tersebut secara umum ditulis



Oleh karena selama titrasi terbentuk ion  $\text{H}^+$  maka untuk mencegah perubahan pH digunakan larutan buffer.

#### 4.7. Kompleks EDTA dengan Logam

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

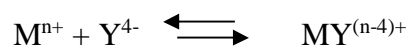


EDTA adalah pereaksi yang sangat baik karena membentuk kelat dengan semua kation dan kelat ini cukup stabil. Kestabilan ompleks beberapa

**Tabel 2.** Kestabilan kompleks EDTA dinyatakan dengan konstanta pembentukan atau konstanta kestabilan.

Kation	$K_{MY}$	Log $K_{MY}$	Kation	$K_{MY}$	Log $K_{MY}$
Ag <sup>+</sup>	2,1 x 10 <sup>7</sup>	7,32	Cu <sup>2+</sup>	6,3 x 10 <sup>18</sup>	18,80
Mn <sup>2+</sup>	6,2 x 10 <sup>13</sup>	13,79	Al <sup>3+</sup>	1,3 x 10 <sup>16</sup>	16,13
Ca <sup>2+</sup>	5,0 x 10 <sup>10</sup>	10,70	Cd <sup>2+</sup>	2,9 x 10 <sup>16</sup>	16,46
Sr <sup>2+</sup>	4,3 x 10 <sup>8</sup>	8,63	Hg <sup>2+</sup>	6,3 x 10 <sup>21</sup>	21,80
Ba <sup>2+</sup>	5,8 x 10 <sup>7</sup>	7,76	Pb <sup>2+</sup>	1,1 x 10 <sup>18</sup>	18,04
Mn <sup>2+</sup>	6,2 x 10 <sup>13</sup>	13,79	Al <sup>3+</sup>	1,3 x 10 <sup>16</sup>	16,13
Fe <sup>2+</sup>	2,1 x 10 <sup>14</sup>	14,33	Fe <sup>3+</sup>	1,3 x 10 <sup>25</sup>	25,1
Co <sup>2+</sup>	2,0 x 10 <sup>16</sup>	16,31	V <sup>3+</sup>	7,9 x 10 <sup>25</sup>	25,9
Ni <sup>2+</sup>	4,2 x 10 <sup>8</sup>	18,62	Th <sup>4+</sup>	1,6 x 10 <sup>23</sup>	23,2

Tetapan tersebut berhubungan dengan kesetimbangan yang melibatkan ion Y<sup>4-</sup> dengan ion logam:



$$K_{\text{stab}} = K_f = \frac{[MY^{n+4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Seperti telah dituliskan di muka bahwa EDTA atau asam  $H_4Y$  dalam air terionisasi menjadi  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$ ,  $Y^{4-}$ . Bila berbagai konsentrasi spesi disubstitusi menggunakan tetapan disosiasi dan fraksi  $Y^{4-}$ , maka akan diperoleh

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

Derajat disosiasi EDTA,  $\alpha_4$ , dinyatakan sebagai:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T}$$

$C_T$  adalah konsentrasi EDTA total atau

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

Harga pH larutan mempunyai peran penting dalam menentukan harga  $\alpha$ .

**Tabel 3.** Harga  $\alpha_4$  untuk EDTA pada berbagai pH

pH	$\alpha_4$	pH	$\alpha_4$
2,0	$3,7 \times 10^{-14}$	8,0	$5,4 \times 10^{-3}$
3,0	$2,5 \times 10^{-11}$	9,0	$5,2 \times 10^{-2}$
4,0	$3,6 \times 10^{-9}$	10,0	$3,5 \times 10^{-1}$
5,0	$3,5 \times 10^{-7}$	11,0	$8,5 \times 10^{-1}$
6,0	$2,2 \times 10^{-5}$	12,0	$9,8 \times 10^{-1}$
7,0	$4,8 \times 10^{-4}$		

Oleh karena  $[Y^{4-}] = C_y$  maka persamaan maka;

$$K_{\text{stab}} = K_f = \frac{[MY^{n+4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

diubah menjadi

$$K_f \times \alpha_4 = K_{\text{ef}}$$

$K_{ef}$  adalah tetapan pembentukan efektif, yang besarnya bergantung pada pH dan harga  $\alpha$ . Tetapan pembentukan efektif sering juga disebut tetapan pembentukan kondisional.

#### **4.8. Teknik dan Kegunaan Titrasi dengan EDTA**

**Titrasi ion logam dengan EDTA dapat dilakukan sebagai berikut:**

##### **4.8.1. Titrasi Langsung**

Larutan ion logam yang akan dititrasi diberi buffer untuk pH tertentu (misalnya pH = 10), kemudian dititrasi, secara langsung dengan larutan standar EDTA. Titik

##### **4.8.2. Titrasi kembali**

Dalam beberapa hal, ada logam yang tidak dapat dititrasi secara langsung. Logam-logam ini dapat mengendap pada pH yang sesuai untuk titrasi, atau pembentukan kompleks sangat lambat terjadi, ataupun tidak ada suatu indikator logam yang cocok. Untuk hal yang demikian ke dalam larutan logam tersebut ditambahkan larutan standar EDTA yang berlebih, kemudian diberi larutan buffer, lalu kelebihan EDTA dititrasi dengan larutan standar ion logam. Biasanya digunakan larutan standar seng (II) klorida atau sulfat, atau magnesium (II) klorida atau sulfat. Titik akhir titrasi dapat ditentukan dengan mempergunakan indikator logam.

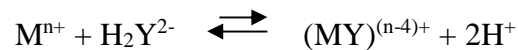
##### **4.8.3. Titrasi substitusi**

Titrasi ini digunakan untuk ion logam yang tak bereaksi (kurang bereaksi) dengan indikator logam, atau ion logam yang membentuk kompleks EDTA yang lebih stabil jika dibandingkan dengan logam lain misalnya magnesium (II) atau kalsium (II). Ion logam ini dapat ditentukan dengan mereaksikannya dengan kompleks magnesium-EDTA.



Jumlah magnesium (II) yang dibebaskan ekuivalen dengan ion logam tersebut, yang dapat dititrasi dengan larutan standar EDTA

#### 4.8.4. Titrasi alkalimetri



Ion hidrogen yang terbentuk dapat dititrasi dengan larutan standar NaOH dengan mempergunakan indikator asam-basa.

#### 4.8.5. Titrasi tidak langsung

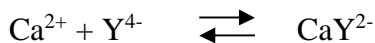
Anion yang membentuk endapan dengan ion logam tertentu dapat dianalisis dengan cara titrasi tidak langsung.

#### 4.9. Kurva Titrasi

Contoh :

Sebanyak 50,00 mL larutan  $Ca^{2+}$  0,0100 M dititrasi dengan larutan EDTA 0,0100 M pada buffer pH 10,0. Hitung nilai pCa pada empat daerah kurva titrasi dan plot kurva titrasinya.

Titrasi ini didasarkan pada reaksi:



Berdasarkan harga  $K_f$  untuk  $CaY^{2-}$  dan harga  $\alpha_4$  maka:

Rumusan ini akan dipergunakan untuk menurunkan kurva titrasi kompleksometri.

- a. Sebelum penambahan titran

$$[Ca^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$pCa = -\log[Ca^{2+}] = -\log(1 \times 10^{-2}) = 2,00$$

- b. Sebelum titik ekuivalen

$$[Ca^{2+}] = \frac{(50,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ M}) - (10,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ M})}{50,00 \text{ mL} + 10,00 \text{ mL}} = 0,0067$$

$$pCa = -\log 0,0067 = 2,17$$

- c. Pada titik ekuivalen



Pada saat ini  $\text{Ca}^{2+}$  habis bereaksi membentuk  $\text{CaY}^{2-}$  sehingga konsentrasi  $\text{Ca}^{2+}$  dihitung dari disosiasi  $\text{CaY}^{2-}$ .

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{50,00 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ M}}{50,00 \text{ mL} + 50,00 \text{ mL}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Konsentrasi  $\text{Ca}^{2+}$  dihitung berdasarkan persamaan

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = K_{ef}$$

karena  $[\text{Ca}^{2+}] = C_T$  maka

$$\frac{0,005}{[\text{Ca}^{2+}]^2} = 1,8 \times 10^{10}$$

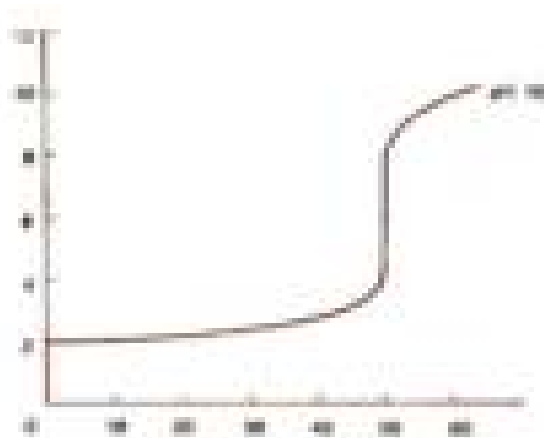
$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{0,005}{1,8 \times 10^{10}}} = 5,27 \times 10^{-7} \text{ M}$$

d. Setelah titik ekuivalen

Perhitungan sama seperti c

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4,5 \times 10^{-3}}{9,1 \times 10^{-4} \times 1,8 \times 10^{10}} = 2,8 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}] = 9,95$$

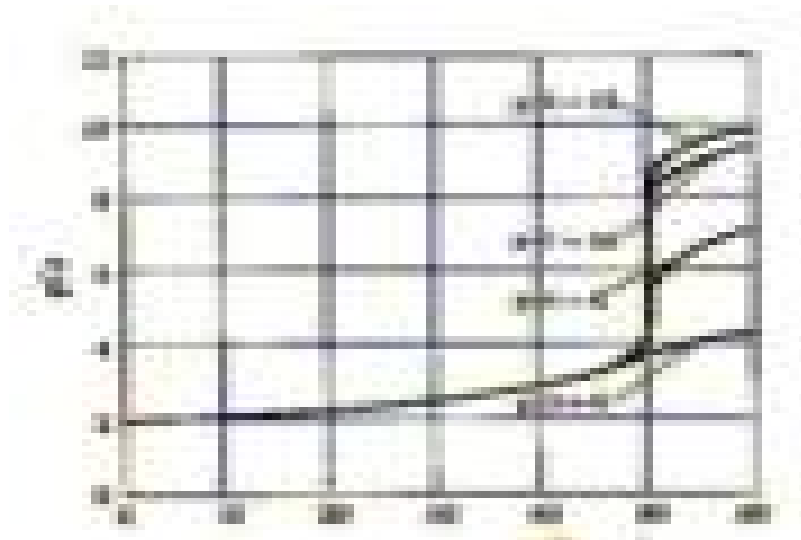


**Gambar 3.** Kurva Titrasi: 50 mL 0,0100 M  $\text{Ca}^{2+}$  dititrasi dengan 0,0100 M EDTA pada pH 10

#### 4.10. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Kurva Titrasi

### pH Larutan

Semakin besar harga pH maka harga  $\alpha_4$  pun semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar harga pH semakin besar pula konsentrasi  $Y^{4-}$  dalam larutan. Dalam titrasi kompleksometri, kita menginginkan lonjakan harga pCa yang besar pada daerah titik ekuivalen. Dengan lonjakan harga pCa yang besar pada daerah titik ekuivalen berarti titik ekuivalen semakin tajam.

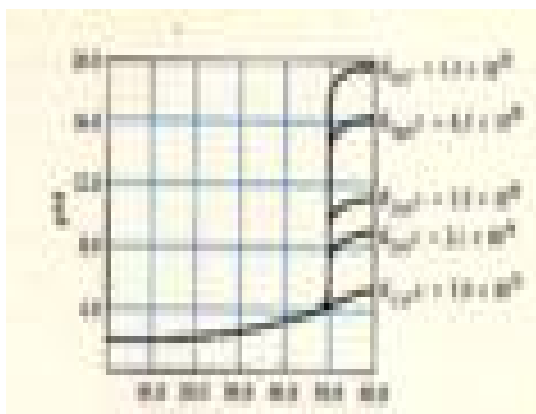


**Gambar 4.** Pengaruh pH pada titrasi  $Ca^{2+}$  0,0100 M dengan EDTA 0,0100 M

### Harga $K_f$

Gambar diatas memperlihatkan pengaruh harga  $K_f$  terhadap harga pM pada pH 6. 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. Semakin besar harga  $K_f$  semakin besar pula lonjakan harga pM pada titik ekuivalen.



**Gambar 5.** Kurva titrasi untuk 50,0 mL larutan kation 0,0100 M pada 6,0

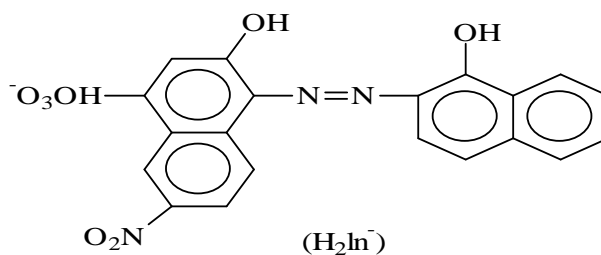
#### 4.11. Indikator logam

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:

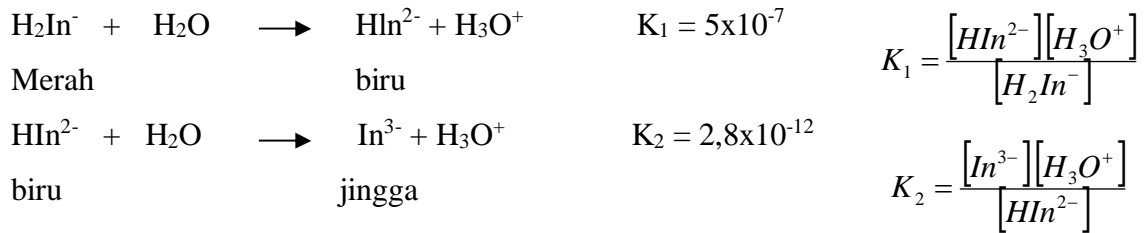
1. ikatan zat warna dengan ion logam harus lebih lemah daripada ikatan ion logam dengan EDTA.
2. perubahan warna harus mudah diamati mata.
3. reaksi warna harus spesifik atau selektif
4. harus ada perbedaan jelas antara warna indikator dan warna kompleks iondikator logam

Salah satau indikator ion logam yang paling banyak digunakan adalah *eriochrome black T* (EBT) yang mempunyai struktur molekul berikut:



**Gambar 6.** Struktur Eriochrome Black T

molekul EBT biasanya disimbolkan  $H_3I_n$  (asam tripotik)

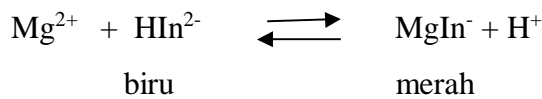


Kompleks EBT-logam umumnya berwarna merah. Setelah penambahan larutan EDTA dimulai, indikator EBT sedikit demi sedikit dibebaskan. Akibatnya warna merah semakin berkurang sedangkan warna biru semakin dominan.

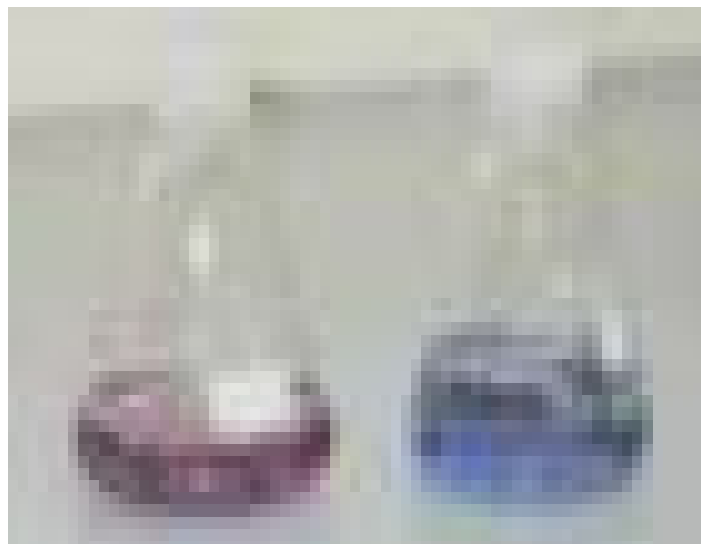
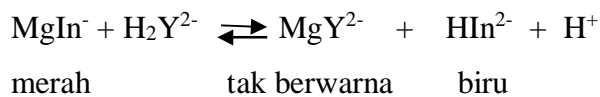
Bila semua ion logam telah diikat oleh EDTA dan semua EBT telah terbebaskan maka larutan akan berwarna biru.

**Contoh:**

Pada pH 10, EBT berwarna biru. Jika bereaksi dengan  $\text{Mg}^{2+}$  maka terbentuk kompleks berwarna merah.

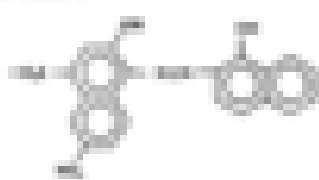
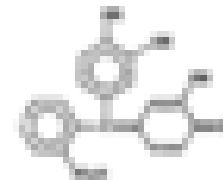
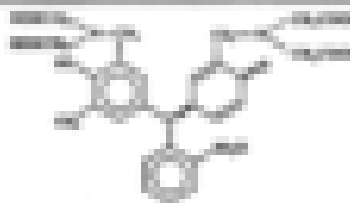




Kompleks  $\text{MgIn}^-$  lebih lemah dari  $\text{MgY}^{2-}$  sehingga penambahan EDTA berlebih ke dalam larutan yang mengandung  $\text{MgIn}^-$  dapat menyebabkan pembentukan kompleks  $\text{MgY}^{2-}$ .



**Gambar 7.** Perubahan warna EBT sebelum dan pada titik akhir titrasi

## Beberapa indikator untuk beberapa logam

Indikator	Metal Berwarna (p. Most Sensitive)
<p>nitrofenol merkuri</p>  <p>(used as its sodium salt)</p>	<p>Hg<sup>2+</sup></p> <p>most sensitive readily used in both titrations and in placement titrations</p>
<p>pyrocatechol violet</p> 	<p>Pb<sup>2+</sup> Bi<sup>3+</sup></p> <p>Bi<sup>3+</sup></p>
<p>xylenol orange</p> 	<p>Pb<sup>2+</sup></p>
<p>xylenolphthalein (X.P.T.N)</p> 	<p>Pb<sup>2+</sup></p> <p>readily used in both titrations and in placement titrations</p>
<p>arsenazo III</p> 	<p>As<sup>3+</sup></p> <p>readily used in titrations</p>

Sumber : Fifield&Kealey (1995)