

I. REAKSI PENGENDAPAN DALAM METODE TITRIMETRI

Prinsip reaksi pengendapan dalam analisis kuantitatif telah digunakan dengan metode gravimetri. Walaupun metode ini cukup teliti, tetapi jarang digunakan dalam analisis kuantitatif karena metode ini memerlukan ketelitian lebih, waktu, kesabaran, dan keterampilan.

Setiap reaksi pengendapan yang berlangsung cepat, perlu adanya indikator yang merupakan dasar titrasi pengendapan. Pereaksi pengendap yang banyak digunakan dalam titrasi pengendapan adalah perak nitrat (AgNO_3). Titrasi pengendapan yang melibatkan pereaksi pengendap dengan perak nitrat dikenal dengan **titrasi argentometri**. Berikut ini akan dibahas terlebih dahulu jenis reaksi dalam larutan yang merupakan reaksi pengendapan.

A. Reaksi Pengendapan

Reaksi asam basa dalam larutan dapat membentuk endapan. Tabel berikut ini merupakan data kelarutan senyawa garam dan basa dalam air yang dapat dijadikan sebagai pedoman untuk mempelajari prinsip dasar titrasi argentometri.

Tabel 1
Kelarutan senyawa garam dan basa dalam air

No.	Senyawa	Kelarutan	Kekecualian
1.	Hidroksida, OH^- (basa)	sukar larut	Semua basa logam alkali $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, dan $\text{Ba}(\text{OH})_2$
2.	Nitrat, NO_3^-	mudah larut	—
3.	Asetat, CH_3COO^-	mudah larut	—
4.	Klorida, Cl^-	mudah larut	AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , dan CuCl
5.	Bromida, Br^-	mudah larut	AgBr , Hg_2Br_2 , dan CuBr
6.	Iodida, I^-	mudah larut	AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , CuI , dan HgI_2
7.	Sulfida, SO_4^{2-}	mudah larut	BaSO_4 , SrSO_4 , dan PbSO_4
8.	Karbonat, CO_3^{2-}	sukar larut	Na_2CO_3 , K_2CO_3 , dan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
9.	Klorat, ClO_4^{2-}	mudah larut	—
10.	Fosfat, PO_4^{3-}	sukar larut	Na_3PO_4 , K_3PO_4 , dan $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
11.	Sulfida, S^{2-}	sukar larut	Semua sulfida dari unsur golongan IA dan IIA (kecuali Be), $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
12.	Natrium, Kalium, dan Amonium	mudah larut	—
13.	PbCl_2 , PbBr_2 dan PbI_2	mudah larut dalam air panas	

B. Kurva Titrasi Argentometri

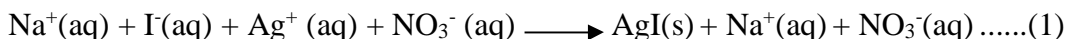
Kurva titrasi argentometri merupakan grafik yang memperlihatkan bagaimana suatu pereaksi berubah jika titran ditambahkan ke dalamnya. Dengan kurva ini perubahan yang terjadi pada titrasi pengendapan akan dapat diamati. Seperti untuk membuat kurva titrasi asam-basa, dibuat plot antara pH atau $-\log [H^+]$ terhadap volume titran. Dengan cara yang sama dapat dibuat kurva titrasi argentometri dengan memplot $-\log [pereaksi]$ terhadap volume titran (reaksi pengendap). Sebelum membuat kurva titrasi argentometri perlu dilakukan perhitungan untuk memperoleh harga $-\log [pereaksi]$.

Seperti pada titrasi asam-basa, perhitungan didasarkan pada empat lokasi titrasi yaitu: sebelum penambahan titran, sebelum tercapai titik ekuivalen, pada titik ekuivalen, dan setelah titik ekuivalen.

1. Kurva titrasi untuk anion tunggal

Untuk menggambarkan kurva titrasi, kita ambil contoh sebagai berikut : sejumlah 50,00 mL larutan NaI 0,05 M dititrasi dengan $AgNO_3$ 0,100 M.

Persamaan reaksi titrasi ini dituliskan sebagai berikut:



Kita akan menghitung harga pI dan pAg pada empat lokasi/titik titrasi. Pada perhitungan untuk menyelesaikan soal tersebut digunakan harga pI, walaupun pAg lebih umum digunakan.

a. Sebelum penambahan titran

Sebelum $AgNO_3$ ditambahkan, konsentrasi I^- sama dengan 0,05 M dan konsentrasi Ag^+ sama dengan 0,100 M. Jadi, $pI = -\log [I^-] = -\log 5 \times 10^{-2} = 1,30$

b. Penambahan $AgNO_3$ sebelum titik ekuivalen

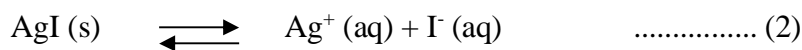
Volume $AgNO_3$ lebih besar dari 0,00 mL dan lebih kecil dari 25,00 mL. Untuk menggambarkan titik di daerah ini akan diberi contoh cara menghitung pI dan pAg pada penambahan 5,00 mL larutan $AgNO_3$ 0,100 M.

Pada tahap ini, konsentrasi iodida $[I^-]$ berkurang sebagai akibat pembentukan endapan AgI dan pengenceran.

$$[NaI] = \frac{\text{jumlah mmol NaI setelah penambahan } AgNO_3}{\text{volume campuran}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\text{jumlah mmol Nal awal} - \text{jumlah mmol AgNO}_3 \text{ yang ditambahkan}}{\text{volume campuran}} \\
&= \frac{(50,00 \text{ mL} \times 0,05 \text{ M}) - (5,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ M})}{50,00 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL}} \\
&= \frac{(2,500 \text{ mmol} - 0,5 \text{ mmol})}{55,00 \text{ mL}} = 3,64 \times 10^{-2} \text{ M}
\end{aligned}$$

Konsentrasi I^- dapat berasal dari dua sumber yaitu dari sisa Nal dan dari kelarutan endapan AgI.



Berdasarkan persamaan reaksi (2), $[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+]$ maka konsentrasi ion iodida sekarang dapat ditulis sebagai

$$[\text{I}^-] = 3,64 \times 10^{-2} \text{ M} + [\text{Ag}^+]$$

Harga tetapan kesetimbangan kelarutan dinyatakan sebagai K_{sp} (hasil kali kelarutan). Untuk persamaan reaksi 2 berlaku :

$$K_{sp} \text{ AgI} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

Berdasarkan kesetimbangan kelarutan AgI maka $[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+]$.

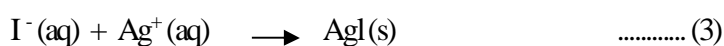
Jika kesetimbangan terjadi dalam air murni maka dapat dihitung konsentrasi ion perak dan ion iodida dengan cara berikut:

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{8,3 \times 10^{-17}} = 9,1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Endapan AgI tersebut berada dalam sistem yang mengandung Nal pada konsentrasi cukup besar ($3,6 \times 10^{-2} \text{ M}$).

Maka akan kita dapatkan : $[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] = 9,1 \times 10^{-9} \text{ M}$?

Ion perak yang berasal dari penguraian AgI (lihat persamaan 1) akan bereaksi dengan ion iodida yang ada dalam titran untuk membentuk senyawa AgI yang sukar larut kembali.



Dengan adanya ion sejenis dalam sistem, persamaan reaksi 2 bergeser ke arah kiri. Akibatnya konsentrasi ion perak yang berasal dari penguraian AgI akan lebih kecil dari $9,2 \times 10^{-9} \text{ M}$.

Konsentrasi ion perak dalam larutan NaI dapat dihitung dengan cara berikut:

$$K_{sp} \text{ AgI} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$[\text{Ag}^+] \times 3,64 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{3,64 \times 10^{-2}} = 2,2 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Terlihat bahwa ion perak berkurang dari $9,1 \times 10^{-9} \text{ M}$ (dalam air murni) menjadi $2,2 \times 10^{-15}$ (dalam larutan NaI). Jadi persamaan 2 menjadi:

$$[\text{I}^-] = 3,64 \times 10^{-2} \text{ M} + [\text{Ag}^+] = 3,64 \times 10^{-2} \text{ M} + 2,2 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Karena $2,2 \times 10^{-15} \ll 3,64 \times 10^{-2}$ maka konsentrasi ion iodida dapat dikatakan tidak dipengaruhi oleh kelarutan AgI.

Jadi konsentrasi ion iodida pada penambahan 5,00 mL AgNO_3 0,100 M kepada 50,00 mL NaI 0,050 M adalah

$$[\text{I}^-] \approx 3,64 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Untuk keperluan pembuatan kurva titrasi konsentrasi I^- atau Ag^+ dinyatakan sebagai harga $-\log [\text{I}^-]$ atau $-\log [\text{Ag}^+]$. Jadi,

$$p\text{I} = -\log [\text{I}^-] = -\log (3,64 \times 10^{-2}) = 1,44 \quad \text{dan}$$

$$p\text{Ag} = -\log [\text{Ag}^+] = -\log (2,2 \times 10^{-15}) = 14,66$$

c. *Pada titik ekuivalen*

Pada saat ini berarti NaI maupun AgNO_3 habis bereaksi membentuk endapan AgI. Konsentrasi ion perak atau ion iodida dihitung berdasarkan kelarutan endapan AgI

$$K_{sp} \text{ AgI} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

Berdasarkan kesetimbangan kelarutan AgI maka $[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+]$.

Konsentrasi ion perak dan ion iodida dapat dihitung dengan Cara berikut:

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{8,3 \times 10^{-17}} = 9,1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{Jadi } p\text{I} = p\text{Ag} = -\log [\text{I}^-] = -\log [\text{Ag}^+] = -\log (9,1 \times 10^{-9}) = 8,04$$

d. *Setelah titik ekuivalen*

Setelah titik ekuivalen, larutan mengandung kelebihan AgNO_3 . Harga-harga pI dan pAg dihitung berdasarkan kelebihan AgNO_3 dan sebagai contoh kita akan menghitung harga pI dan pAg setelah penambahan 30,00 mL larutan AgNO_3 0,100 M kepada 50,00 mL larutan

NaI 0,05 M.

mmol AgNO_3 – mmol NaI $[\text{AgNO}_3]$ / volume larutan

$$= \frac{30,00 \text{ mL} \times 0,100 \text{ M} - 50,00 \text{ mL} \times 0,05 \text{ M}}{(50,00 + 30,00) \text{ mL}} = 6,25 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Konsentrasi ion perak selain berasal dari kelebihan larutan AgNO_3 juga dapat berasal dari kelarutan endapan AgI. Berdasarkan persamaan reaksi 2,

$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+]$ maka konsentrasi ion perak sekarang dapat ditulis sebagai

$$[\text{Ag}^+] = 6,25 \times 10^{-3} \text{ M} + [\text{I}^-]$$

Konsentrasi ion iodida dalam larutan AgNO_3 dapat dihitung dengan cara berikut $K_{sp} \text{ AgI} =$

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$[\text{I}^-] \times 6,25 \times 10^{-3} \text{ M} = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{6,25 \times 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-14} \text{ M}$$

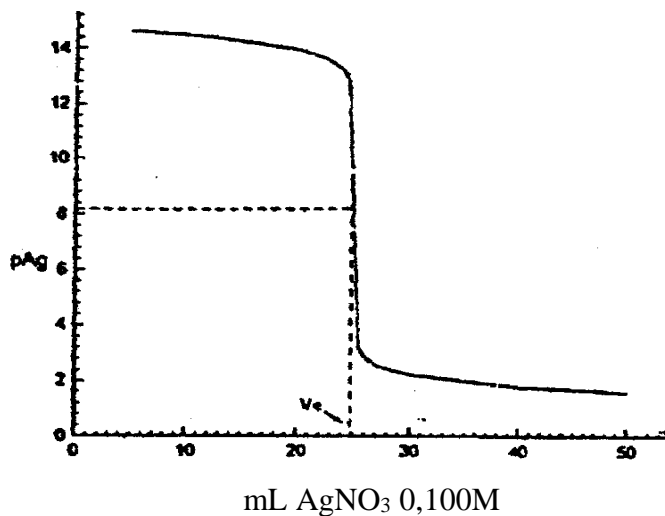
Karena $[\text{I}^-]$ yang berasal dari kelarutan endapan AgI = $1,3 \times 10^{-14} \text{ M}$ yang jauh lebih kecil dari $6,25 \times 10^{-3}$ maka,

$$[\text{Ag}^+] \approx 6,25 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Jadi $p\text{Ag} = -\log [\text{Ag}^+] = -\log (6,25 \times 10^{-3}) = 2,20$

dan $p\text{I} = -\log [\text{I}^-] = -\log (1,3 \times 10^{-14}) = 13,89$

Bila harga-harga $p\text{Ag}$ diplot terhadap penambahan volume AgNO_3 maka diperoleh kurva titrasi NaI dengan AgNO_3 , seperti ditunjukkan pada Gambar 1..



Gambar 1 Kurva titrasi 50,00 mL, NaI 0,0500 M dengan AgNO_3 0,100 M

Pada gambar tersebut dapat dilihat bahwa titik ekuivalen terjadi pada volume AgNO_3 sama dengan 25,00 mL dan pAg sama dengan 8,04. Pada titik ekuivalen, penambahan sedikit AgNO_3 menyebabkan perubahan besar harga pAg .

2. Kurva titrasi untuk campuran anion

Dengan metoda titrasi argentometri dapat digunakan juga untuk menentukan kadar ion-ion yang berada dalam campuran. Syarat utama titrasi argentometri untuk campuran ion adalah ion-ion tersebut harus dapat membentuk endapan dengan ion perak yang kelarutannya berbeda. Sebagai contoh, ion iodida dan ion klorida membentuk endapan dengan ion perak. Endapan AgI dan AgCl masing-masing mempunyai harga K_{sp} sama dengan $8,3 \times 10^{-17}$ dan $1,8 \times 10^{-10}$. Manakah dari senyawa AgI atau AgCl yang lebih dulu terbentuk bila kedalam campuran ion iodida dan klorida ditambahkan larutan AgNO_3 ?

Endapan AgCl tidak akan terbentuk sebelum semua ion iodida terendapkan sebagai AgI . Untuk lebih mengerti dapat dilihat pada titrasi argentometri untuk suatu campuran, berikut akan ditunjukkan bagaimana titrasi 50,00 mL campuran yang terdiri dari ion iodida 0,05 M dan ion klorida 0,08 M dengan larutan AgNO_3 0,100M sebagai contoh. Sebagaimana titrasi untuk membuat kurva titrasi kita akan menghitung harga pI dan pAg pada empat lokasi/titik titrasi.

1) Sebelum titik ekuivalen pertama

Harga-harga pAg sebelum titik ekuivalen dihitung berdasarkan sisa konsentrasi ion iodida seperti pada bagian a. (konsentrasi anion tunggal)

2) Pada titik ekuivalen pertama

Pada titik ekuivalen pertama merupakan awal terbentuknya endapan AgCl . Setelah penambahan 25,00 mL larutan AgNO_3 , endapan AgCl mulai terbentuk sehingga harga pAg dihitung berdasarkan konsentrasi ion klorida. Pada saat ini konsentrasi ion klorida dapat dihitung sebagai berikut:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50,00 \times 0,0800}{50,00 + 25,00} = 0,0533 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp} \text{ AgCl}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0533} = 3,41 \times 10^{-9}$$

$$\text{pAg} = -\log (3,41 \times 10^{-9}) = 8,47$$

3) *Sebelum titik ekuivalen kedua*

Penambahan larutan perak nitrat lebih lanjut menyebabkan penurunan konsentrasi ion klorida. Sebagai contoh, setelah ditambahkan 30,00 mL larutan AgNO₃,

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(50,00 \times 0,08) + (50,00 \times 0,05) - (30,00 \times 0,100)}{50,00 + 30,00} = 0,0438 \text{ M}$$

Dua suku pertama dari pembilang menyatakan jumlah mmol ion klorida dan ion iodida. Jumlah mmol ion iodida masih diikutsertakan dalam perhitungan ion klorida dikarenakan 3,00 mmol AgNO₃ meliputi AgNO₃ yang telah bereaksi sebelumnya dengan ion iodida.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}} \text{ AgCl}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0438} = 4,16 \times 10^{-9} \text{ M}$$

pAg = 8,38

4) *Pada titik ekuivalen kedua*

Titik ekuivalen kedua tercapai setelah penambahan 65,00 mL larutan AgNO₃ 0,100 M kepada campuran. Untuk titik ekuivalen harga pAg dihitung berdasarkan harga K_{sp} AgCl. Karena semua ion klorida dan ion perak habis bereaksi.

$$K_{\text{sp}} \text{ AgCl} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,82 \times 10^{-10}$$

Karena [Ag⁺] = [Cl⁻] maka

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}} \text{ AgCl}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = -\log(1,35 \times 10^{-5}) = 4,87$$

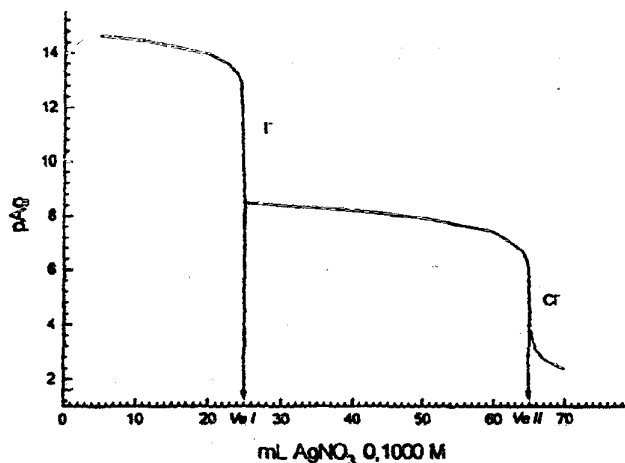
5) *Setelah titik ekuivalen kedua*

Setelah titik ekuivalen kedua tercapai, konsentrasi ion perak mulai bertambah sehingga harga pAg dihitung berdasarkan kelebihan AgNO₃. Sebagai contoh, setelah penambahan 66,00 mL larutan AgNO₃ 0,1000 M kepada 50,00 mL campuran ion iodida 0,0500 M dan ion klorida 0,0800 M. Konsentrasi ion perak dihitung sebagai berikut

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(66,00 \times 0,1000) - (50,00 \times 0,05) - (50,00 \times 0,08)}{\text{M } 50,00 + 66,00} = 8,62 \times 10^{-4}$$

$$\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = -\log(8,62 \times 10^{-4}) = 3,06$$

Bila harga-harga pAg yang diperoleh diplot sebagai penambahan volume $AgNO_3$ maka kurva titrasi argentometri campuran ion iodida dan ion klorida dapat dilihat dalam Gambar 2 dibawah ini.



Gambar 2 Kurva titrasi 50,00 mL campuran I^- 0,05 M dan Cl^- 0,08 M dititrasi oleh $AgNO_3$ 0,100 M

3. Penentuan Titik Akhir Titrasi Argentometri

Untuk melakukan titrasi asam-basa digunakan indikator untuk mendeteksi titik akhir titrasi. Demikian juga dengan titrasi argentometri, indikator harus digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi argentometri. Berbagai cara dapat digunakan untuk mendeteksi titik akhir titrasi, yaitu cara potensiometri, cara turbidimetri, dan cara indikator.

Ada tiga metoda penentuan titik akhir titrasi argentometri yaitu metoda Mohr, metoda Volhard, dan metoda Fajans. Metoda Mohr didasarkan pada pembentukan endapan yang berwarna. Pembentukan larutan senyawa kompleks berwarna merupakan dasar metoda Volhard. Sedangkan metoda Fajans didasarkan pada penyerapan indikator berwarna oleh endapan pada titik ekuivalen.

Untuk membantu memahami cara Morr ini saudara dapat mengakses di alamat : https://www.youtube.com/watch?v=DcQcfygo_mY

Cara Mohr

Dalam metode Mohr ion kromat bertindak sebagai indikator yang banyak digunakan untuk titrasi argentometri ion klorida dan bromida. Titik akhir titrasi dalam metoda ini ditandai dengan terbentuknya endapan merah bata dari perak kromat, Ag_2CrO_4 . Kelarutan perak kromat beberapa kali lebih besar daripada kelarutan perak klorida. Akibatnya endapan perak klorida

terbentuk lebih dulu daripada endapan perak kromat. Dengan mengatur konsentrasi ion kromat sebagai indikator, pembentukan perak kromat dapat ditangguhkan hingga semua ion klorida terendapkan sebagai perak klorida, atau hingga konsentrasi ion perak mencapai titik ekuivalen. Pada titik ekuivalen:

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

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$$

Konsentrasi ion kromat untuk memulai pengendapan perak kromat pada kondisi ini dapat dihitung dari harga K_{sp} perak kromat:

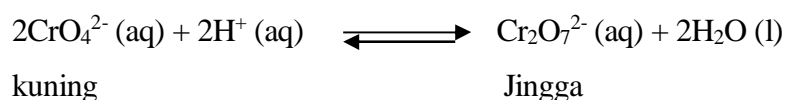
$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{sp} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{1,35 \times 10^{-5}} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Secara prinsip, dengan konsentrasi ion kromat ini, warna merah perak kromat terbentuk dengan konsentrasi ion perak melebihi konsentrasi ekuivalen. Akan tetapi, pada kenyataannya, pendeteksian titik akhir sukar dilakukan dengan konsentrasi ion kromat sebesar $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ karena warna kuning dari ion kromat $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ menutupi warna merah perak kromat. Secara eksperimen telah ditemukan bahwa konsentrasi optimum indikator adalah $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Selain konsentrasi, keasaman juga perlu diperhatikan dalam titrasi dengan metode ini karena kesetimbangan indikator kromat dipengaruhi keasaman:

Ion kromat dalam suasana asam akan berkesetimbangan dengan ion bikromat, persamaan reaksi kesetimbangan dapat terlihat di bawah ini:



Ingat azas Le Chatelier, dengan menaikkan konsentrasi ion hidrogen, kesetimbangan bergeser ke arah kanan. Oleh karena perak bikromat lebih mudah larut daripada perak kromat maka diperlukan konsentrasi ion perak yang lebih tinggi. Bila titrasi ini dilakukan dalam suasana basa kuat, ion perak akan mengendap sebagai oksidanya:



Jadi titrasi argentometri ion klorida harus dilakukan dalam suasana pH 7-10. Cara praktis untuk menjaga pH yang diinginkan adalah dengan menambahkan natrium bikarbonat atau borak berlebih kepada larutan yang akan dititrasi. Metoda Mohr tidak dapat diterapkan untuk titrasi Argentometri iodida karena kromat mengoksidasi iodida menjadi iodium.

yang berguna untuk titrasi ion klorida dengan perak nitrat. Dalam air, sebagian fluoresekat terurai menjadi ion hidrogen dan ion fluoresekat yang bermuatan negatif.

Ion fluoresekat menyebabkan larutan berwarna kuning-hijau dan ion fluoresekat membentuk garam perak yang berwarna tajam.

Pada permulaan titrasi ion klorida dengan perak nitrat, partikel perak klorida yang berbentuk koloid bermuatan negatif karena penyerapan ion klorida. Anion zat warna ditolak dari permukaan koloid oleh gaya elektrostatis. Setelah titik ekuivalen dicapai, akan tetapi, partikel perak klorida menyerap ion-ion perak dan karena itu partikel koloid bermuatan positif. Anion fluoresekat sekarang ditarik ke permukaan partikel koloid. Akibatnya terlihat warna merah perak fluoresekat pada permukaan endapan. Proses penyerapan ini dapat-balik, zat warna dilepaskan dari permukaan endapan pada titrasi-kembali dengan ion klorida.

Supaya penggunaan indikator-adsorpsi berhasil dengan baik maka endapan dan indikator harus memiliki sifat-sifat berikut:

- a. Partikel endapan harus bersifat koloid untuk memaksimalkan penyerapan indikator.
- b. Endapan harus menyerap secara kuat ionnya sendiri. Hal ini merupakan sifat endapan yang berbentuk koloid.
- c. Indikator zat warna harus berikatan kuat dengan ion yang telah diserap. Umumnya, penyerapan seperti ini terjadi bila garam yang dibentuk oleh zat warna memiliki kelarutan yang rendah.
- d. pH larutan harus dijaga agar indikator berada dalam bentuk ionnya. Oleh karena konstituen aktif kebanyakan indikator-adsorpsi adalah ion, asam atau basa konjugasi, maka konsentrasi ion tersebut bergantung pada pH.

Titrasi menggunakan indikator-adsorpsi adalah cepat, tepat, dan reliabel tetapi penggunaannya terbatas pada beberapa reaksi pengendapan yang endapan koloidnya cepat terbentuk. Sedangkan konsentrasi elektrolit yang tinggi harus dihindarkan karena elektrolit cenderung mengkoagulasi endapan, artinya menurunkan luas permukaan untuk terjadinya adsorpsi. Untuk mencegah terjadinya koagulasi endapan perak sekaligus mempertajam titik akhir titrasi dapat dilakukan dengan menambahkan beberapa mililiter larutan dekstrin 2% bebas klorida.

Keberhasilan penggunaan indikator adsorpsi ditentukan oleh dua faktor utama, bentuk endapan dan ion indikator seperti ditunjukkan pada Tabel 8.2. Endapan harus diusahakan berbentuk koloid supaya luas permukaan menjadi lebih besar untuk melangsungkan penyerapan zat warna. Indikator harus diusahakan berbentuk anionnya karena endapan yang akan menyerap zat warna bermuatan positif.

Tabel 8.2
Indikator Absorpsi (Christian,G.D, 2004)

Indikator	Titration	Larutan
Fluoresen	Cl ⁻ dengan Ag ⁺	pH 7-8
Diklorofluoresen	Cl ⁻ dengan Ag ⁺	pH 4
Bromkresol hijau	SCN ⁻ dengan Ag ⁺	pH4-5
Eosin	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ dengan Ag ⁺	pH 2
Metil ungu	Ag ⁺ dengan Cl ⁻	larutan asam
Rhodamin 6G	Ag ⁺ dengan Br ⁻	HNO ₃ (≤ 0,3 M)
Thorin	SO ₄ ²⁻ dengan Ba ²⁺	pH1,5-3,5
Bromfenol biru	Hg ²⁺ dengan Cl ⁻	0,1 M larutan
Ortokrom T	Pb ²⁺ dengan CrO ₄ ²⁻	Neutral, 0,02M larutan

Untuk lebih memudahkan saudara memahami cara Fajans ini, silahkan saudara dapat mengakses : <https://www.youtube.com/watch?v=UrVR1lw5Yn4>

Uraian dari ketiga cara tersebut dapat dilihat dalam Tabel 3 di bawah ini;

Tabel 3
Rangkuman Titration Argentometri Cara Mohr, Volhard, dan Fajans

Aspek	Cara Mohr	Cara Volhard	Cara Fajans
Prinsip dasar	Titration larutan Ion Cl ⁻ oleh larutan baku AgNO ₃ , indikator K ₂ CrO ₄	Larutan sampel Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ / SCN ⁻ diperlakukan dengan larutan baku AgNO ₃ berlebih. Kelebihannya dititration kembali dengan KSCN	Larutan sampel Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ dan SCN ⁻ dititration dengan larutan baku AgNO ₃
Indikator	Lar. K ₂ CrO ₄	Larutan Fe ³⁺ / Larutan Fe(II)	Indikator adsorpsi seperti eosin, fluorosein, difluorosein
Persamaan Reaksi	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)}$ $\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ (coklat kemerahan)	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}$ $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN (s)}$ (putih) $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe(SCN)}^{2+}$ merah darah	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}$ AgX// Ag ⁺ + eosin, AgX/Ag-cosinat (biru kemerahan)

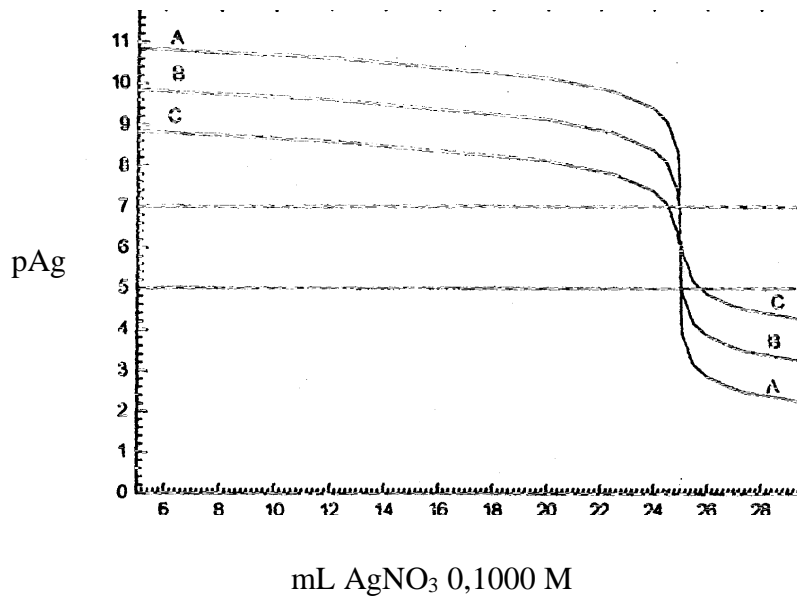
Syarat	$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{CrO}_4^{2-}] > 1,1 \times 10^{-2} \text{ M}$ terjadi sebelum TE dan sebaliknya. $\text{pH} = 6 - 8$ Jika $\text{pH} < 6$ $[\text{CrO}_4^{2-}]$ berkurang. $2\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$. Jika $\text{pH} > 10$ akan berbentuk $\text{AgOH}/\text{Ag}_2\text{O}$	Dalam suasana asam nitrat. Khusus penentuan I^- indikator baru diberikan setelah ion I^- mengendap semua, karena I^- dapat dioksidasi oleh Fe^{3+}	Absorpsi harus terjadi sesudah TE. Tidak ada garam lain yang menyebabkan koagulasi. Dapat digunakan pada $\text{pH} = 4$ Endapan berupa koloidal.
Penggunaan	Penentuan Cl^- atau Br^- , I^- tak dapat ditentukan karena I^- terabsorpsi kuat oleh endapan, sama untuk SCN^- .	Penentuan Cr^- , Br^- , I^- , SCN^-	Penentuan Cr^- , Br^- , I^- , SCN^-

4. Faktor-faktor yang mempengaruhi pendeteksian titik akhir titrasi

Titik akhir titrasi akan mudah teramati bila penambahan sedikit titran menyebabkan perubahan besar pAg . Oleh karena itu perlu diperhatikan variabel- variabel yang dapat menyebabkan perubahan besar pAg . Variabel – variabel yang berpengaruh pada besarnya harga pAg antar lain: a) konsentrasi, dan b) kelarutan.

a. Konsentrasi

Berikut ini diperlihatkan bagaimana pengaruh konsentrasi pada kurva titrasi NaBr dengan AgNO_3 . Kurva titrasi ini dapat dibuat berdasarkan perhitungan yang diuraikan seperti pada bagian 2. Bila diperhatikan, pada setiap kurva dalam gambar di bawah terlihat penurunan harga pAg yang tajam dekat titik ekuivalen. Akan tetapi kecenderungan perubahan pAg dari ketiga kurva tersebut berbeda bergantung konsentrasi analit dan titran. Untuk kurva titrasi dengan konsentrasi NaBr 0,05 M dan AgNO_3 0,100 M, tampak harga p berkurang secara tajam dari $\text{pAg}=8$ turun hingga mencapai $\text{pAg} = 4$.



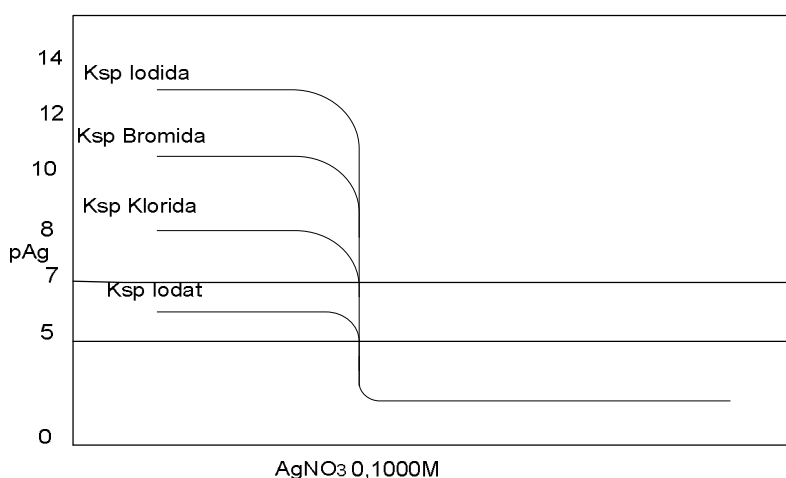
Gambar 3 Pengaruh konsentrasi titan pada kurva titrasi:

- A. 50,00 mL NaBr 0,0500 M dengan AgNO_3 0,1000 M
- B. 50,00 mL NaBr 0,0050 M dengan AgNO_3 0,0100 M
- C. 50,00 mL NaBr 0,0005 M dengan AgNO_3 0,0010 M

Semakin kecil konsentrasi analit dan titran, semakin kecil pula rentang penurunan pAg dekat titik ekuivalen. Untuk NaBr 0,0050 M dengan AgNO_3 0,0100 M, harga pAg berkurang secara tajam dari $\text{pAg}=7$ hingga $\text{pAg}=5$ (lihat kurva B), sedangkan untuk NaBr 0,0005 M dengan AgNO_3 0,0010 M, harga pAg berkurang secara tajam dari $\text{pAg}= 6,2$ hingga $\text{pAg}= 5,8$ (lihat kurva C). Apakah yang terjadi bila indikator berubah warna pada $\text{pAg} = 7$ hingga $\text{pAg} = 5$? Untuk NaBr 0,0500 M dengan AgNO_3 0,1000 M, rentang pAg 7-5 tepat berimpit dengan titik ekuivalen yaitu pada penambahan 25,00 mL AgNO_3 (lihat gambar 8.3). Untuk NaBr 0,0005 M dengan AgNO_3 0,0010 M, rentang pAg 7-5 dicapai pada penambahan 24,50 hingga 25,80 mL AgNO_3 . Dengan demikian semakin rendah konsentrasi analit dan titran, maka semakin lambat terjadinya perubahan warna indikator. Dengan kata lain diperlukan lebih banyak volume titran sehingga kesalahan semakin besar dengan kecilnya konsentrasi NaBr dan AgNO_3 . Jadi konsentrasi NaBr 0,0500 M dengan AgNO_3 0,1000 M merupakan konsentrasi yang tepat untuk titrasi argentometri ion bromida.

b. Kelarutan

Gambar 4. memperlihatkan pengaruh harga K_{sp} endapan pada kurva titrasi argentometri.



Gambar 4 Pengaruh K_{sp} pada kurva titrasi 50,00 mL larutan anion 0,0500 M dengan AgNO_3 0,1000 M

Kurva titrasi ini dihitung berdasarkan teknik perhitungan pAg yang diuraikan dalam bagian 2. Dari gambar di atas terlihat bahwa semakin **kecil** harga K_{sp} , semakin besar rentang perubahan pAg dekat titik ekuivalen. Ion iodida memberikan rentang perubahan pAg paling besar, sedangkan ion iodat memberikan rentang perubahan pAg paling kecil. Apa yang terjadi bila indikator berubah warna pada pAg=7 hingga pAg = 5 ? Untuk titrasi ion iodida rentang perubahan warna berimpit dengan titik ekuivalen. Semakin besar harga K_{sp} endapan, maka semakin lambat tercapainya perubahan warna, sedangkan untuk titrasi iodat, indikator yang berubah pada pAg 7-5 tidak cocok.

Besarnya hasil kali kelarutan (K_{sp}) dapat dihitung dari kelarutannya, sebaliknya kelarutan senyawa dapat dihitung dari K_{sp} -nya.

- 1) Apabila hasil kali konsentrasi ion-ion dipangkatkan koefisiennya $< K_{sp}$, maka tidak terbentuk endapan.
- 2) Apabila hasil kali konsentrasi ion-ion dipangkatkan koefisiennya $= K_{sp}$ maka tepat saat akan mulai terbentuk endapan.
- 3) Apabila hasil kali konsentrasi ion-ion dipangkatkan koefisiennya $> K_{sp}$ maka terjadi endapan

Harga tetapan hasil kali kelarutan untuk berbagai senyawa dapat dilihat pada Tabel 8.2 di bawah ini.

Tabel 2
Tetapan Hasil kali kelarutan untuk temperatur 18-25°C

Senyawa	Ksp	Senyawa	Ksp
Al(OH) ₃	2×10^{-33}	PbS	7×10^{-27}
BaCO ₃	$8,1 \times 10^{-9}$	MgF ₂	$6,4 \times 10^{-9}$
BaCrO ₄	$2,4 \times 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$1,2 \times 10^{-11}$
BaF ₂	$1,7 \times 10^{-6}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \times 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,5 \times 10^{-9}$	Mn(OH) ₂	$4,5 \times 10^{-14}$
CdS	$3,6 \times 10^{-29}$	MnS	$7,0 \times 10^{-16}$
CaCO ₃	$9,0 \times 10^{-9}$	H ₂ C ₁₂	$2,0 \times 10^{-18}$
CaF ₂	$1,7 \times 10^{-10}$	HgS	$1,6 \times 10^{-54}$
CaSO ₄	$2,0 \times 10^{-4}$	NiS	$2,0 \times 10^{-21}$
CoS	$3,0 \times 10^{-26}$	As ₂ CO ₃	$8,2 \times 10^{-12}$
CuS	$8,5 \times 10^{-36}$	AgCl	$1,7 \times 10^{-10}$
Cu ₂ S	$2,0 \times 10^{-47}$	AgI	$8,5 \times 10^{-17}$
Fe(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-15}$	Ag ₂ CrO ₄	$1,9 \times 10^{-12}$
Fe(OH) ₃	$1,1 \times 10^{-36}$	AgCN	$1,5 \times 10^{-14}$
FeCO ₃	$2,1 \times 10^{-7}$	AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$
FeS	$3,7 \times 10^{-19}$	Ag ₂ S	$5,0 \times 10^{-49}$
PbCl ₂	$1,6 \times 10^{-5}$	SnS	$1,0 \times 10^{-26}$
PbCrO ₄	$1,8 \times 10^{-14}$	Sn(OH) ₂	$5,0 \times 10^{-26}$
PbC ₂ O ₄	$2,7 \times 10^{-11}$	ZnS	$1,2 \times 10^{-23}$
PbSO ₄	$2,0 \times 10^{-8}$		