

GRAVIMETRI

- An.kuantitatif dg menimbang sampai **bobot konstan**
- Melalui proses **pengendapan (sempurna)**, **pemisahan** / pemurnian, pengeringan & penimbangan **bobot konstan**
- Zat yg ditimbang dlm keadaan **semurni & sestabil** mungkin.
- Pemisahan : pengendapan sempurna, penguapan, pembebasan gas, elektro analisis, kromatografi dll.

ENDAPAN STABIL

- ❑ Kelarutan <<
- ❑ BM atau Mr diketahui, susunan tertentu
- ❑ Dapat dipisah dari zat cair
- ❑ Dapat ditimbang sesudah **dikeringkan** / **dipijarkan**.

Perhitungan scr stoikiometri → koefisien reaksi

KEUNTUNGAN GRAVIMETRI

Teliti, biaya <<, alat /prosedur sederhana, tdk perlu BP

KERUGIAN GRAVIMETRI :

- ❑ Waktu >> utk proses pengendapan, pemurnian & penimbangan bobot konstan

KESALAHAN SISTEMATIK(pasti/tertentu) :

- ❑ Saringan, percikan, pengotoran
- ❑ Bahan tak murni
- ❑ Pencucian tak tepat
- ❑ Pengaruh kelarutan, suhu

PENGERJAAN DASAR GRAVIMETRI

1. **Pelarutan, Pengendapan sempurna,**
2. **Pemisahan** : - sentrifugasi $\rightarrow$ jml $\ll$, lambat $\downarrow$
- penyaringan $\rightarrow$ kertas, sinter
- 3 **Penimbangan** hingga bobot konstan
4. **Pencucian** : - kualitatif / kuantitatif
- lar pencuci + ion sejenis $\rightarrow$ me $\ll$ kelarutan
- lar pencuci + elektrolit $\rightarrow$ m'hindari **peptisasi**
- lar pencuci+asam/basa $\rightarrow$ m'hindari hidrolisis

Kelarutan + ion sejenis $\rightarrow$ kelarutan $<$;

kelarutan $>$ krn ion kompleks

+ ion asing $\rightarrow$ kelarutan $>>$ mjd seny. kompleks

Koloid

- **Koloid** adalah partikel halus dg ukuran **$0,001 - 1\mu\text{m}$** . Pada gravimetri, endapan koloid dicegah, karena walaupun ukurannya lebih besar dari molekul ($\pm 0,1 \text{ nm}$), tetap lolos pada penyaringan (pori kertas saring $\pm 10 \mu\text{m}$).
- Disamping itu, kecilnya ukuran partikel koloid, mengakibatkan ratio luas permukaan terhadap bobot menjadi amat besar, sehingga adsorpsi zat pengotor pada partikel koloid akan mengakibatkan kesalahan yang bermakna pada gravimetri.

Partikel koloid **mempunyai lapisan listrik ganda** yang menyebabkan satu sama lain saling **tolak-menolak** dan menentukan stabilitas dispersi koloidal,

Untuk menggumpalkan koloid agar lebih mudah disaring, biasanya ditambahkan **elektrolit** untuk **menetralkan** muatan dari lapisan listrik tersebut..



Flocculation or Coagulation Value,

adalah jumlah minimum elektrolit yang diperlukan agar terjadi **penggumpalan** (*flocculation or coagulation*) koloid.

Pada pencucian endapan, bila jumlah elektrolit turun dibawah jumlah minimum tersebut, maka akan terjadi **peptisasi**, yaitu **terdispersinya/terurai kembali gumpalan koloid sehingga lolos kertas saring**.

Hal ini harus dicegah menggunakan cairan pencuci mengandung elektrolit yang tidak mengganggu pada proses penetapan selanjutnya.

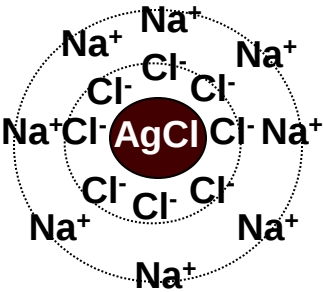
Koloid (lanjutan)

- Jenis Koloid dan Sifat-sifatnya.

Berdasarkan afinitasnya terhadap pelarut, dikenal dua jenis koloid yaitu: **koloid liofobik** (afinitas lemah) dan **koloid liofilik** (afinitas kuat).

Koloid Liofilik

1. Dispersi sangat kental (*gel*) seperti jeli (gelatin)
2. Flokulasi memerlukan banyak elektrolit dan umumnya **bersifat reversible**
3. Jenis muatan listrik mudah diubah (asam: + , basa: -)
4. Dengan mikroskop-ultra, hanya memperlihatkan kerucut cahaya difusi.



Koloid Liofobik

1. Suspensi (sol) tidak begitu kental (AgCl)
2. Flokulasi memerlukan sedikit elektrolit dan umumnya **bersifat irreversible**
3. Jenis muatan listrik biasanya sukar diubah..
4. Dengan mikroskop-ultra, memperlihatkan gerak Brown.

Kopresipitasi dan Pemurnian Endapan

- **Kopresipitasi** adalah proses ikut mengendapnya kontaminan (cemaran) bersama endapan.

Contoh: Pada pengendapan BaSO_4 dari larutan BaCl_2 yang mengandung ion nitrat dengan asam sulfat encer, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (kopresipitat) ikut mengendap bersama endapan BaSO_4 .

Kopresipitasi dan Pemurnian Endapan

- **Kopresipitasi dapat berupa: oklusi atau adsorpsi.**

Oklusi adalah **terperangkapnya kontaminan** (*impurity*) didalam kristal pada saat pertumbuhannya.

Kristal murni dapat diperoleh dengan: (1) rekristalisasi, (2) *digestion*, dan (3) pemisahan pengotor sebelum proses pengendapan dilakukan.

Adsorpsi adalah **penyerapan kontaminan** pada **permukaan endapan** (koloid AgCl maupun endapan gelatinous misalnya $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Endapan murni dapat diperoleh dengan cara:

- (1) menambahkan larutan yang mengandung kontaminan ke dalam larutan yang lain,
- (2) pencucian endapan, dan
- (3) pemisahan kontaminan sebelum proses pengendapan dilakukan.

Pospresipitasi

□ **Pospresipitasi**

adalah pengendapan kontaminan yang terjadi kemudian setelah proses pengendapan berakhir.

- Makin cepat pengadukan pada proses pengendapan, dan makin lama pendiaman endapan, maka jumlah kontaminan akan makin meningkat. Jumlah kontaminan pospresipitasi lebih besar dari kontaminan kopresipitasi.

Untuk mencegahnya, penyaringan dilakukan secepat mungkin.

Contoh:

1. Pospresipitasi ZnS pada pengendapan Hg(II)S .
2. Pospresipitasi MgC_2O_4 pada pengendapan CaC_2O_4 .

Pengeringan (alat : oven) dan Pemijaran Endapan (alat : Tanur)

Pemijaran endapan

adalah proses pemurnian endapan melalui pemijaran pada **suhu $\pm 1000^{\circ}\text{C}$** untuk menghilangkan air dan cairan pencuci yang terikat kuat pada endapan, atau mengubah endapan menjadi senyawa lain. **Alat : Tanur**

Contoh: Penetapan kadar kalsium,
endapan **$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100-120 C, 1-2jam)**, pada
pemijaran menjadi **CaCO_3 (475 – 525 $^{\circ}\text{C}$)** atau
 CaO (1200 $^{\circ}\text{C}$).

- ❑ Kelarutan adl jml max yg dpt larut dlm vol ttt

KELARUTAN DI FI ED VI, hal.35

-
- sgt mudah larut : < 1 Bagian ; - mudah larut : 1– 10 bag
 - larut : 10-30 bagian : - agak sukar larut : 30-100 bagian
 - sukar larut 100-1000 bagian : Sangat sukar larut : 1000-10.000 bagian
 - praktis tdk larut : > 10.000 bagian
 - ❑ Pengeringan : menghilangkan larutan pada t kamar : $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$, silika gel, hampa udara, KOH, P_2O_5
 - Bobot konstan : selisih berat 0,5 mg
 - ❑ Pemijaran : bila suspensi zat tdk stoikiometri (nH_2O)
 - ❑ Penimbangan : timbangan makro, timbangan mikro

❑ FUNGSI PEMANASAN / PEMIJARAN/ PENGERINGAN

1. Bentuk senyawa yg stabil
2. Menghilangkan air
3. Menguapkan zat yg mudah menguap
4. Menguapkan elektrolit pencuci yg teradsorpsi

❑ PERHITUNGAN HASIL

Faktor Gravimetri = $\frac{\text{bobot formula yg dicari}}{\text{bobot formula yg diketahui} \rightarrow \text{zat murni yg ditimbang}}$
(fg)

- ❑ Bobot yg dicari = fg x **bobot** yg didapat (**ditimbang**)
= (AR... / MR....) X bobot yg didapat
= (MR1.../ MR2....) X bobot yg didapat

CONTOH :

$$1. \text{AgCl} = a \text{ gr} \rightarrow \text{Ag} = (\text{Ar Ag} : \text{Mr AgCl}) \times a \text{ gram}$$

$$= (108 : 143,5) \times a = 0.726 \times a \text{ g}$$

$$\text{Cl} = (\text{Ar Cl} : \text{Mr AgCl}) \times a \text{ gram}$$

$$= (35,5 : 143,5) \times a \text{ gram} = 0,2474 \times a \text{ gram}$$

$$2. \text{Fe}_2\text{O}_3 = b \text{ gram}$$

$$\text{Fe} = (2 \times \text{Ar Fe} : \text{Mr Fe}_2\text{O}_3) \times b \text{ gram}$$

$$= (2 \times 55,25 : 159,69) \times b \text{ gram} = 0.6995 \times b \text{ gram}$$

□ Faktor gravimetri adl 0.726; 0,2474; 0.6995

□ KADAR ZAT =

$$\frac{(\text{fg} \times \text{bobot yg didapat})}{\text{berat contoh}} \times 100\%$$

□

Senyawa yg dicari	Diendapkan sbg	Ditimbang sbg	Faktor gravimetri
Ag	AgCl ; Ag ₂ CrO ₄	AgCl Ag ₂ O	ArAg : MrAgCl
Ca	CaC ₂ O ₄ (100 C); 500 C; 1000 C = dipijarkan)	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O CaCO ₃ CaO	Ar Ca : Mr.....
Mg	MgNH ₄ PO ₄ 6H ₂ O	Mg ₂ P ₄ O ₇	(2xAr Mg) : MrMg ₂ P ₄ O ₇
Al	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ Al ₂ O ₃	 (2xArAl) : MrAl ₂ O ₃

PROSES TERJADINYA ENDAPAN

- Kation + Anion $\xrightarrow{a}$ partikel $< (= \text{inti}) \rightarrow$ tumbuh yg baru nempel $\xrightarrow{b}$ besar $\rightarrow$ turun $\downarrow$
- Larutan + larutan $\rightarrow$ jenuh = KSp tercapai $\rightarrow$ sedikit $> \text{KSp} \rightarrow$ Endapan
- Mudah me $\downarrow$ } jml inti $>$, ukuran partikel $<$
Kelarutan $<$ } $a > ; b <$
KSp $<$ }
- Sukar me $\downarrow$ } jml inti $<$ ukuran partikel $>$
Kelarutan $>$ } $a < ; b >$
KSp $>$ }

□ VON WEIMARN :

Larutan lewat jenuh relatif = $(Q-S) : S$

$Q = []$ total saat mulai mengendap

S = kelarutan

$(Q-S) = \alpha$ = derajat lewat jenuh

$(Q-S)$ yg menyebabkan tjd nya proses ↓

$(Q-S) >$ maka $(Q-S) : S >$

shg jml inti >> ukuran partikel <

Agar ukuran partikel besar mk $(Q-S) <$ dan $(Q-S) : S <$

Shg $Q \ll$ larutan hrs encer

$S >$ atur dg temp >>, pH, pembuatan kompleks,
pereaksi pelarut, pengadukan

❑ **BENTUK ENDAPAN :**

Kasar, bulky/voluminous, spesifik, kristalin, gumpalan, gelatin

❑ **SYARAT ENDAPAN :** Sempurna, Stabil, Murni, Susunan diketahui

1. Kesempurnaan Endapan :
sifat ↓, $K_{Sp} <$, ion pengendap $>$; mengubah kepolaran
2. Kemurnian Endapan :
sebelum : scr fisik, dikomplek
saat : ukuran di $>>$
sesudah : saring, cuci, rekristalisasi
3. Susunan diketahui ; dibuat tunggal, pilih pH
4. Ukuran partikel $>>$; ↓ diperlambat, larutan encer, pH
5. Spesifik : sifat endapan khusus

PENGENDAPAN DARI LARUTAN HOMOGEN

- ❑ Larutan encer + zat pengendap $\rightarrow$ aduk $\rightarrow$ ada bagian yg tak sama konsentrasinya $\rightarrow$ $\downarrow$ tak sempurna
- ❑ Bila zat me $\downarrow$ dari hasil reaksi dlm larutan $\rightarrow$ ion pengendap tjd pelan2/merata $\rightarrow$ konsentrasi disemua bagian sama $\rightarrow (Q-S) < shg \alpha < \rightarrow$ partikel besar, murni

LATIHAN

1. Bila 25 ml sampel $\text{Ba}^{+} \text{H}_2\text{SO}_4$ sampai mengendap sempurna, kemudian disaring, **dipijarkan**, ditimbang diperoleh bobot konstan 7,40 g. Berapa fg? (**Ar Ba/Mr BaO**)

Hitung kadar Ba (**Ar Ba/Mr BaO x 7,40 g) x 100/25 %**

tuliskan reaksinya (**Ar Ba = 137,33; Cl = 35,45; S = 32,07; O = 16**)

2. 50 ml sampel mengandung $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$ sampai mengendap sempurna, kemudian disaring, **dipijarkan/dikeringkan**, ditimbang diperoleh bobot konstan 3,20 g. Hitung kadar Pb & tuliskan reaksinya (**Ar Pb = 207,2**) .

-**Dipijarkan = Ar Pb/Mr PbO x x.... %**

- **Dikeringkan = Ar Pb/Mr PbSO₄ x x %**

3. Bila **250 ml** sampel $\text{Ba}^{+} \text{H}_2\text{SO}_4$ smp mengendap sempurna, kmd disaring, **dikeringkan**, ditimbang diperoleh bobot konstan 7,40 g. Hitung kadar Ba & tuliskan reaksinya ($\text{Ar Ba} = 137,33$; $\text{Cl} = 35,45$; $\text{S} = 32,07$; $\text{O} = 16$)

Hitung Ba yg ada dlm sampel diatas (sbg BaSO_4)?

4. **500 ml** sampel mgd $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4$ smp mengendap sempurna, kmd disaring, **dikeringkan**, ditimbang diperoleh bobot konstan 13,20 g. Hitung kadar Ag & tuliskan reaksinya ($\text{Ar Ag} = 108$)

-
5. Bila 25 ml sampel $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4$ smp mengendap sempurna, kmd disaring, **dipijarkan/dikeringkan**, ditimbang diperoleh bobot konstan 7,40 g. Hitung kadar Al & tuliskan reaksinya ($\text{Ar Al} = 26.98$; $\text{Cl} = 35,45$; $\text{S} = 32,07$; $\text{O} = 16$)
6. 50 ml sampel mgd $\text{Fe} + \text{NaOH}$ smp mengendap sempurna, kmd disaring, **dipijarkan/dikeringkan**, ditimbang diperoleh bobot konstan 3,20 g. Hitung kadar Fe & tuliskan reaksinya ($\text{Ar Fe} = 55.25$)

7. Bila 25 g sampel perak + H_2SO_4 smp mengendap sempurna, kmd disaring, **dipijarkan/dikeringkan**, ditimbang diperoleh bobot konstan 5,50 g. Hitung kadar Ag & tuliskan reaksinya (Ar Ag = 107,8; Cl = 35,45; S = 32,07; O = 16)

Kadar (dipijarkan) = $[(2 \times \text{Ar Ag} / \text{Mr Ag}_2\text{O}) \times 5,5 \text{ g}] : 25 \text{ g} \times 100\%$

Kadar (dikeringkan) = $[(2 \times \text{Ar Ag} / \text{Mr Ag}_2\text{SO}_4) \times 5.5 \text{ g}] : 25 \text{ g} \times 100\%$

8. 15.0 g sampel mgd Pb + H_2SO_4 smp mengendap sempurna, kmd disaring, **dipijarkan/dikeringkan** ditimbang diperoleh bobot konstan 3,20 g. Hitung kadar Pb & tuliskan reaksinya (Ar Pb = 207,2)

Contoh Penetapan Kadar : **Metode Pengendapan**

1. *Determination of **Silver as chloride** (Vogel, 6th ed, p.467)
Procedure.*

*The solution (**200 ml**) should contain about 0,1 g silver and about 1% by volume of nitric acid. Heat to about 70⁰C, and add approximately about 0,2 M pure **hydrochloric acid** slowly and with constant stirring until no further precipitation occur; avoid a large excess of the acid. Do not expose the precipitate to too much bright light. Warm until the precipitate settles, allow to cool to about 25⁰C, and test the supernatant liquid with a few drops of the acid to be sure that precipitation is complete. Allow the precipitate to settle in a dark place for several hours, or, preferably, overnight.*

Contoh Penetapan Kadar (lanjutan)

1. *Determination of silver as chloride (Vogel, 6th ed, p.467).*

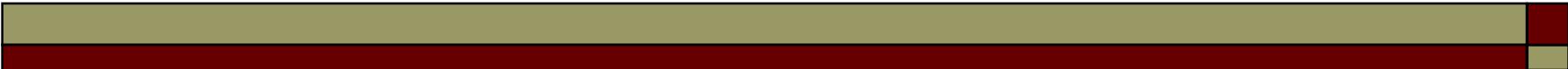
Procedure.

*Pour the supernatant liquid through a **weighed** sintered-glass or porcelain filtering crucible, wash the precipitate by decantation with 0.1M nitric acid, transfer the precipitate to the crucible, and wash again with 0.01M nitric acid untill **free from chloride**. Dry the precipitate first at 100⁰C and than at 130 – 150⁰C, allow to cool in a **desiccator** and weight. Repeat the heating, etc, until constant weight is obtained. Weigh as AgCl. Calculate the concentration of silver in the sample if the constant weight of the precipitate 0,1334 g. (Ar Ag=107,8 ; Cl=35,5)*

2. Determination of **calcium as oxalate and weight as calcium carbonate**. (Vogel, 6th ed, p.451-452)

Procedure.

Weigh accurately about **0,5 g calcium carbonate** into a 500 mL beaker covered with a clock-glass and provided with a stirring rod. Add 10 mL of water, followed by about **15 mL of dilute hydrochloric acid** (1:1). Heat the mixture until the solid has dissolved, and boil gently for several minutes in order to expel carbon dioxide. Rinse down the sides of the beaker and the clock-glass, and dilute to 200 mL: add 2 drops of methyl red indicator. Heat the solution to boiling, and add very slowly a warm solution of **2.0 g of ammonium oxalate** in 50 mL of water. Add to the resultant hot solution (about 80°C) filtered dilute ammonia solution dropwise and with stirring until the mixture is neutral or faintly alkaline (color change from red to yellow).

- 
- ❑ Continued of 2. *Determination of calcium as oxalate and weight as calcium carbonate. (Vogel, 6th ed, p.451-452)*
-

Allow the solution to stand without further heating for at least an hour. After the precipitate has settled, test the solution for complete precipitation with a few drops of ammonium oxalate solution.

Decant the clear supernatant liquid through a weighed silica or porcelain filtering crucible. Transfer the precipitate to the crucible with a jet of water from the wash bottle; any precipitate adhering to the beaker or to the stirring rod is transferred

Contoh Penetapan Kadar (lanjutan)

- *Determination of calcium as oxalate and weight as calcium carbonate. (Vogel, 6th ed, p.451-452)*
-

Continuation of previous page

*with the aid of a rubber-tipped rod ('policeman'). Wash the precipitate with a cold, very dilute, ammonium oxalate solution (0.1 – 0.2%) at least five times or until the washing give no test for chloride ion (add dilute nitric acid and a few drops of silver nitrate solution to 5 mL of the washings). **Dry the precipitate in the steam oven or at 100 – 120°C for 1 hour, and then transfer to an electrically heated muffle furnace, maintained at 500 ± 25°C for 2 hours.***

Cool the crucible and contents in a desiccator, and weigh.

A gain in weight indicates the some oxide was present; this should not occur.

Calculate the concentration of calcium in the sample if the constant weight of the precipitate (CaCO₃) 0,1950 g. (Ar Ca=40,1 ; C=12 ; O=16)

□

Metode Pengujian

Penetapan SUSUT PENGERINGAN kalsium karbonat (FI IV, hal. 159, 1043)

Prosedur. Timbang saksama lebih-kurang **2 g kalsium karbonat** dalam botol-timbang dangkal bertutup dan **telah ditara** setelah dikeringkan **3 menit pada suhu 200°C**. Timbang saksama botol timbang beserta isinya. Goyang botol timbang perlahan-lahan untuk meratakan zat uji. Panaskan botol timbang beserta isinya dalam keadaan terbuka, tutupnya tetap dalam oven, pada suhu $200 \pm 2^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Ketika oven dibuka, botol timbang segera ditutup, masukkan dalam **desikator** sampai suhunya mencapai suhu kamar sebelum ditimbang. **Ulangi pengeringan hingga bobot tetap.**

Hitunglah susut pengeringan (%), bila diketahui bobot kalsium karbonat sebelum pengeringan 2,010 g, bobot tetap setelah pengeringan 1,995 g. **((hsl wadah+isi) – (wadah kosong))**

Bila menurut FI IV susut pengeringan tidak lebih dari 2,0%, apakah susut pengeringan kalsium karbonat memenuhi syarat?

$$(2,010 - 1,995) / 2,010 \times 100\%$$

TUGAS

PERSYARATAN **SUSUT PENGERINGAN**

- ❑ KHP; Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; NaCl ; CaCO_3
- ❑ Vit. C (asam askorbat)
- ❑ Asam Mefenamat
- ❑ Parasetamol (asetaminofen)
- ❑ Asetosal
- ❑ Amoxicilin; Ampisilin
- ❑ Kaptopril, Amlodipin

Metode Penguapan

Penetapan **SUSUT PENGERINGAN** kalsium karbonat (FI IV, hal. 159, 1043)

Prosedur.

- ❑ Timbang saksama lebih-kurang **2 g kalsium karbonat** dalam botol-timbang dangkal bertutup dan **telah ditara** setelah dikeringkan 3 menit pada suhu **200°C**.
- ❑ Timbang saksama botol timbang beserta isinya. Goyang botol timbang perlahan-lahan untuk **meratakan** zat uji.
- ❑ Panaskan botol timbang beserta isinya dalam keadaan terbuka, tutupnya tetap dalam oven, pada suhu $200 \pm 2^{\circ}\text{C}$ selama 4 jam.
- ❑ Ketika oven dibuka, botol timbang segera ditutup, masukkan dalam desikator sampai suhunya mencapai suhu kamar sebelum ditimbang.
- ❑ Ulangi pengeringan hingga bobot tetap.

Lanjutan Susut Pengeringan

Hitunglah susut pengeringan (%), bila diketahui bobot kalsium karbonat sebelum pengeringan 2,010 g, bobot tetap setelah pengeringan 1,995 g.

Bila menurut FI IV susut pengeringan tidak lebih dari 2,0%, apakah susut pengeringan kalsium karbonat memenuhi syarat?