

ANALISIS GRAVIMETRI

Prinsip Dasar

- Metode gravimetri untuk analisa kuantitatif didasarkan pada stokiometri reaksi pengendapan,
- Secara umum dinyatakan dengan persamaan :
$$aA + pP \rightarrow AaPp$$
- “a” adalah koefisien reaksi setara dari reaktan analit (A), “p” adalah koefisien reaksi setara dari reaktan pengendap (P) dan AaPp adalah rumus molekul dari zat kimia hasil reaksi yang tergolong sulit larut (mengendap) yang dapat ditentukan beratnya dengan tepat setelah proses pencucian dan pengeringan.
- Penambahan reaktan pengendap P umumnya dilakukan secara berlebih agar dicapai proses pengendapan yang sempurna.
- Misalnya, pengendapan ion Ca^{2+} dengan menggunakan reaktan pengendap ion oksalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi berikut :
$$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s})$$
- Reaksi yang menyertai pengeringan :
$$\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$$
- Agar penetapan kuantitas analit dalam metode gravimetri mencapai hasil yang mendekati nilai sebenarnya, harus dipenuhi 2 kriteria :
 - 1) Proses pemisahan atau pengendapan analit dari komponen lainnya berlangsung sempurna.
 - 2) Endapan analit yang dihasilkan diketahui dengan tepat komposisinya dan memiliki tingkat kemurnian yang tinggi, tidak bercampur dengan zat pengotor.

Cara gravimetri

- 1) Gravimetri cara penguapan, misalnya untuk menentukan kadar air, (air kristal atau air yang ada dalam suatu spesies).
- 2) Gravimetri elektrolisa, zat yang dianalisa di tempatkan di dalam sel elektrolisa. sehingga logam yang mengendap pada katoda dapat ditimbang.
- 3) Gravimetri metode pengendapan menggunakan pereaksi yang akan menghasilkan endapan dengan zat yang dianalisa sehingga mudah di pisahkan dengan cara penyaringan.

Misalnya Ag^+ diendapkan sebagai AgCl . Ion besi (Fe^{3+}) diendapkan sebagai $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yang setelah dipisahkan, dipijarkan dan ditimbang sebagai Fe_2O_3

Syarat-syarat umum dalam gravimetri metode pengendapan :

- Kelarutan zat yang dibuat endapannya itu harus kecil sehingga zat yang harus dipisahkan mengendap secara kuantitatif.
- Endapan harus dipisahkan dengan cara penyaringan.
- Komponen yang diinginkan harus dapat dirubah menjadi senyawa murni dengan susunan kimia yang tepat.

Langkah-langkah Analisis Gravimetri

- a) Cuplikan ditimbang dan dilarutkan sehingga partikel yang akan diendapkan dijadikan ion-ionnya.
- b) Ditambahkan pereaksi agar terjadi endapan.

Perhatikan :

 - Reaksi yang terjadi
 - Keadaan optimum untuk pengendapan
 - Kemurnian endapan
 - Proses terjadinya *kopresipitasi*
 - Terjadinya endapan yang mudah disaring
 - Endapan yang mudah dicuci
- a) Proses pemisahan endapan/penyaringan endapan, macam-macam penyaring, memilih kertas saring yang sesuai, cara-cara mempersiapkan kertas saring pada corong, cara memelihara cairan dalam corong waktu menyaring.
- d) Mencuci endapan, cairan pencuci, cara mengerjakan pencucian, cara memeriksa kebersihan dan mengeringkan endapan.

- e) Mengabukan kertas saring dan memijarkan endapan.
Perhatikan Cara :
- Melipat kertas saring yg ada endapannya
- Mengabukan kertas saring di dalam cawan porselin yang bobotnya konstan
- Memijarkan endapan sampai beratnya konstan
- d) Menghitung hasil analisa. Faktor kimia (*factor gravimetric*) dapat digunakan.

Perhitungan Dlm Analisis Gravimetri

- Dalam analisis gravimetri endapan yang dihasilkan ditimbang dan dibandingkan dengan berat sampel.
- Prosentase berat analit A terhadap sampel dinyatakan dengan persamaan :

$$\% A = \frac{\text{Berat A}}{\text{Berat sampel}} \times 100 \%$$

- Untuk menetapkan berat analit dari berat endapan sering dihitung melalui *faktor gravimetri*.
- Faktor gravimetri didefinisikan sebagai jumlah berat analit dalam 1 gram berat endapan.
- Hasil kali dari endapan P dengan faktor sama dengan berat analit.
- Berat analit A = berat endapan P x faktor gravimetri,

Sehingga :

$$\% A = \frac{\text{Berat endapan P x faktor gravimetri}}{\text{Berat sampel}} \times 100 \%$$

- Faktor gravimetri dapat dihitung bila rumus kimia analit dari endapan diketahui dengan tepat.
- 2 hal yang perlu diingat pada penentuan faktor gravimetri yaitu :
1) Berat molekuler atau berat atom analit yang ditetapkan merupakan pembilang, berat zat atau endapan yang ditimbang merupakan penyebut.
2) Jumlah molekul atau atom dalam pembilang dan penyebut harus ekuivalen.

Tabel : Beberapa Rumusan Faktor Gravimetri

| Analit yang ditetapkan | Bentuk endapan | Nilai faktor gravimetri |
|--------------------------------|---|---|
| Cl | AgCl | Ar-Cl : Mr-AgCl |
| S | BaSO ₄ | Ar-S : Mr-BaSO ₄ |
| SO ₃ | BaSO ₄ | Mr-SO ₃ : Mr-BaSO ₄ |
| Fe | Fe ₂ O ₃ | Ar-Fe : Mr- Fe ₂ O ₃ |
| Fe ₃ O ₄ | Fe ₂ O ₃ | Mr-Fe ₃ O ₄ : Mr- Fe ₂ O ₃ |
| MgO | Mg ₂ P ₂ O ₇ | Mr-MgO : Mr- Mg ₂ P ₂ O ₇ |
| P ₂ O ₅ | Mg ₂ P ₂ O ₇ | Mr- P ₂ O ₅ : Mr- Mg ₂ P ₂ O ₇ |

| | | |
|-------------------------|---------------------------|---|
| | | |
| Cr_2O_3 | PbCrO_4 | $\text{Mr-Cr}_2\text{O}_3 : \text{Mr- PbCrO}_4$ |
| K | K_2PtCl_6 | $\text{Ar-K} : \text{Mr-K}_2\text{PtCl}_6$ |

Penggunaan Analisis Gravimetri

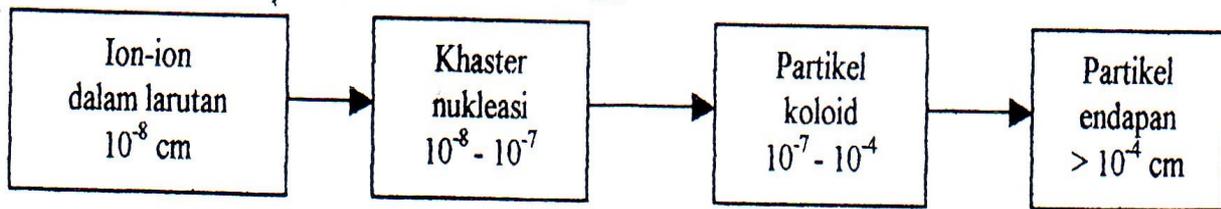
- Analisis gravimetri telah banyak diaplikasikan untuk analisis kation dari unsur-unsur yang terdapat dalam sistem periodik unsur.
- Seperti yang dicantumkan pada Tabel berikut :

Tabel : Penetapan Berbagai Unsur Melalui Metode Gravimetri

| <i>Golongan</i> | <i>Unsur</i> | <i>Endapan terbentuk</i> | <i>Bentuk yang ditimbang</i> |
|------------------------|---------------------|---|---|
| <i>IA</i> | <i>Kalium</i> | <i>KClO_4</i> | <i>KClO_4</i> |
| <i>IIA</i> | <i>Kalsium</i> | <i>CaC_2O_4</i> | <i>CaO</i> |
| <i>IIIA</i> | <i>Aluminium</i> | <i>$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$</i> | <i>$\text{Al}_2\text{O}_3$</i> |
| <i>IVA</i> | <i>Silikon</i> | <i>$\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$</i> | <i>$\text{SiO}_2$</i> |
| <i>VA</i> | <i>Fosfor</i> | <i>$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$</i> | <i>$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$</i> |
| <i>VII</i> | <i>Mangan</i> | <i>MnO_2</i> | <i>Mn_2O_3</i> |
| <i>VIII</i> | <i>Besi</i> | <i>$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$</i> | <i>$\text{Fe}_2\text{O}_3$</i> |
| | <i>Kobalt</i> | <i>CoS</i> | <i>CoSO_4</i> |
| | <i>Nikel</i> | <i>Nikel dimetilglioksim</i> | <i>Nikel dimetilglioksim</i> |

Proses Pengendapan Dalam Analisis Gravimetri

- Partikel hasil proses pengendapan ditentukan oleh proses nukleasi dan pembentukan nukleus.
- Dalam analisa gravimetri harus selalu diupayakan agar didapat endapan yang murni dan partikel-partikelnya cukup besar sehingga mudah disaring dan dicuci.
- Pembentukan partikel endapan terjadi dalam larutan yang lewat jenuh.
- Langkah pertama terjadi partikel-partikel nukleus.
- Kation dan anion dalam larutan bertambah dengan nukleus-nukleus itu dan melekat pada permukaannya dengan ikatan kimia. Itulah yang menyebabkan tumbuhnya suatu kisi kristal berdimensi tiga.



- Jadi dalam prakteknya harus diusahakan menambahkan sedikit pereaksi agar terjadi nukleasi atau inti-inti hablur yang jumlahnya tidak terlalu besar dan inti-inti hablur itu yang selanjutnya menjadi partikel-partikel endapan yang mudah disaring.

I Kemurnian endapan

- Setelah proses pengendapan masalah berikut adalah bagaimana cara mendapatkan endapan semurni mungkin untuk mendapatkan hasil analisis seteliti mungkin.
- Ikut sertanya pengotor pada endapan dapat dibedakan menjadi :
 - Pengendapan bersama (*ko-presipitasi*)
 - Pengendapan susulan (*post-presipitasi*)

Pengendapan Bersama

- Pada proses pengotoran ini, zat pengotor mengendap bersama-sama endapan yang diinginkan.
- Bentuk atau macam pengendapan bersama ini dapat dibedakan :
 1. Adsorpsi permukaan; zat pengotor teradsorpsi atau terserap pada permukaan endapan, peristiwa ini dapat terjadi pada endapan berbentuk jel, karena mempunyai luas permukaan cukup besar.
Contoh ikut mengendapnya NaCl pada endapan AgCl.
 2. Inklusi isomorf; zat pengotor masuk kedalam kisi hablur endapan, dan membentuk hablur campuran.
Pengendapan bersama macam ini sukar dihilangkan dengan cara pencucian biasa.
 3. Inklusi tak isomorf; zat pengotor larut dalam endapan dan membentuk lapisan endapan.
Contoh : pengotoran barium sulfat oleh barium nitrat.
 4. Oklusi; zat pengotor terkandung dalam hablur endapan.
Hal ini disebabkan karena hablur berongga dan ruang ini terisi dengan pelarut yang mengandung zat pengotor. Oklusi ini dapat terjadi karena serapan pada permukaan hablur yang sedang tumbuh.
Misalnya jika hendak mengendapkan tembaga dengan sulfide, sedangkan dalam larutan terdapat sejumlah ion seng, meskipun seng sulfide tidak akan mengendap dalam suasana asam, namun pada endapan tembaga sulfide dapat ditemukan senyawa seng sulfide.

Pengendapan susulan

- Proses ini berupa pengendapan zat pengotor setelah selesainya pengendapan zat yang diinginkan atau terjadinya endapan kedua pada permukaan endapan pertama.
- Berbeda dengan pengendapan bersama, dimana endapan dan pengotor mengendap bersama-sama.
- Pada proses ini senyawa yang diinginkan mengendap dulu, baru zat pengotor menyusul mengendap.
- Makin lama endapan dibiarkan dalam induk larutannya, makin meningkat jumlah zat pengotor menyusul mengendap.

II Penyaringan dan Pemijaran endapan

- Penyaringan endapan dapat dilakukan cukup dengan kertas saring dengan ukuran diameter kertas dan lobang pori sesuai.
- Kertas saring sendiri dapat dibedakan antara kertas saring cepat, sedang atau lambat.
- Istilah ini diberikan kepada jenis kertas saring yang memiliki ukuran lubang pori berturut-turut besar, sedang dan kecil. Kertas saring dipakai jika pada proses pemijaran selanjutnya endapan tidak mengalami

penguraian pada temperatur kerja. Kadang-kadang harus dipakai sarana penyaring lain seperti cawan penyaring.

- Proses penyaringan seringkali dilakukan bersama pencucian endapan. Endapan hablur misalnya disaring dulu kemudian pencucian endapan dilakukan pada saat endapan masih ada dikertas saring. Proses pencucian ini dimaksudkan untuk menghilangkan zat pengotor dari endapan yang diinginkan agar dalam proses pemijaran kelak hanya endapan murni yang dipijarkan. Proses pencucian dilakukan kadang cukup dengan air saja atau dapat juga dilakukan dengan air yang mengandung sedikit elektrolit didalamnya.
- Endapan berbentuk jel tidak dapat dicuci pada saat endapan ada dikertas saring karena pencucian tidak akan berlangsung sempurna.
- Dalam hal ini pencucian dilakukan dengan cara *dekantasi* atau endap-tuang dan larutan pencuci berupa larutan elektrolit

Kelemahan pemakaian kertas sebagai sarana penyaring :

- Mudah rusak jika dipakai untuk menyaring larutan yang mengandung asam atau basa kuat serta zat pengoksidasi kuat.
- Mudah sobek dan menimbulkan tambahan kotoran pada endapan.
- Dapat menyerap komponen-komponen yang disaring
- Pada pemijaran tidak boleh menghasilkan abu dengan berat yang tidak dapat diabaikan; harus memakai kertas bebas abu.
- Endapan yang sudah bersih harus dikeringkan sebelum mengalami pemijaran.
- Jika endapan masih melekat pada kertas saring, maka kertas saring ini harus diabukan dulu dengan memakai api sekecil mungkin.
- Kemudian secara teratur temperatur dinaikkan sampai mencapai temperatur yang diinginkan. Harus diperhatikan agar kertas dapat diabukan secara sempurna, untuk itu perlu diamati warna endapan, jika berwarna putih berarti kertas terabukan sempurna, sebaliknya adanya noda hitam menunjukkan bahwa masih ada sisa kertas yang tidak terabukan sempurna.
- Pemijaran pada temperatur tinggi memungkinkan diuapkannya air yang melekat pada endapan. Makin kuat terserapnya air pada endapan makin tinggi temperatur pemijarannya.
- Contoh : endapan yg berbentuk jel memerlukan temperatur pemijaran yang cukup tinggi, sedangkan endapan hablur tidak memerlukan temperatur pemijaran tinggi.
- Endapan yang sudah dipijarkan tidak dapat langsung ditentukan beratnya karena penimbangan benda dalam keadaan panas tidak menghasilkan harga tetap.
- Harus dilakukan pendinginan sampai temperatur kamar baru dapat ditentukan beratnya.

III Pereaksi pengendap organik utk gravimetri

- Beberapa ion anorganik dapat diendapkan dengan pereaksi organik tertentu disebut pengendap organik.
- Sejumlah pereaksi ini berguna bukan hanya untuk pemisahan, untuk pengendapan tetapi juga dapat digunakan untuk ekstraksi pelarut.

Pereaksi pembentuk Kelat

- Beberapa pereaksi organik dapat membentuk senyawa kelat dengan beberapa kation karena mengandung gugus fungsi yang berupa basa (donor elektron)

Sifat zat pengendap organik :

- Beberapa komponen kelat yang dibentuk mempunyai kelarutan yang sangat kecil dalam air sehingga ion logam dapat diendapkan secara kuantitatif.
- Pengendapan organik sering mempunyai bobot molekul yang besar sehingga dengan jumlah kecil saja logam menghasilkan endapan yang beratnya tinggi.
- Beberapa pereaksi organik mempunyai sifat selektivitas yang menghasilkan endapan dengan hanya sejumlah kecil kation. Dengan penopeng akan memberikan selektivitas yang baik.
- Dalam beberapa hal logam dapat diendapkan dengan pereaksi organik. Endapan dikumpulkan dan dilarutkan, dan molekul organik dititrasi, sebagai metoda titrasi tidak langsung terhadap logam.

Pengendap organik

- Beberapa pengendap organik yang telah dikenal banyak digunakan dalam analisis gravimetri seperti:
1) Dimeti glioksim (DMG) yang berguna untuk penentuan nikel

- 2) 8-hidroksiquinolin berguna untuk mengendapkan beberapa logam dan dapat digunakan untuk pemisahan golongan dengan pengontrolan pH.
- 3) Cupferon digunakan untuk pemisahan seperti besi dan titanium dari aluminium.
- 4) Tionalida digunakan untuk pengendapan dan penentuan unsur-unsur golongan H₂S
- 5) Asam kuinaldik untuk penentuan kadmium, tembaga dan seng.

IV Kesalahan dlm analisis Gravimetri

- Kesalahan yang sering terjadi pada metode analisis gravimetri adalah pembentukan endapan, pemurnian (pencucian), pemanasan atau pemijaran dan penimbangan.
- Pada pembentukan endapan kadang dalam contoh mengandung zat lain yang juga membentuk endapan dengan pereaksi yang digunakan, sehingga diperoleh hasil yang lebih besar dari yang sebenarnya. Kesalahan ini kadang dimbangi dengan kelarutan zat dalam pelarut yang digunakan.
- Pada proses pemurnian (pencucian endapan), dengan melakukan pencucian bukan hanya zat pengotor saja yang larut tetapi juga zat yang dianalisis juga ikut larut, meskipun kelarutannya jauh lebih kecil. Dengan demikian penggunaan pencuci harus sedemikian kecil supaya kehilangan zat yang dianalisis masih dapat diabaikan, artinya masih lebih kecil dari pada sensitivitas timbangan yang digunakan.
- Pada proses pembakaran atau pemijaran kadang terjadi pelepasan air yang tidak sempurna atau sifat zat yang diendapkan yang mudah menguap (volatil).
- Hal yang penting juga adalah adanya beberapa endapan yang mudah tereduksi oleh karbon bila disaring dengan kertas saring seperti perak klorida, sehingga harus disaring dengan menggunakan cawan penyaring (berpori) dapat juga terjadi kelebihan pemijaran sehingga terjadi dekomposisi sehingga komposisi zat tidak tentu.
- Kesalahan juga terjadi dari suatu endapan yang telah dipijarkan akan mengalami penyerapan air atau gas karbondioksida selama pendinginan sehingga hasil penimbangan menjadi lebih besar dari yang seharusnya, ini dihindari dengan alat penggunaan penutup cawan yang rapat dan desikator yang cukup baik selama pendinginan,