

KIMIA ANALISIS

PENGANTAR

apt. Dian P Sari, M.Biotech.
STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA
FEBRUARI 2024

KONTRAK STUDI SEMESTER 2

- BELAJAR.
 - Standard **disiplin** ditingkatkan.
 - Standard **self-management** ditingkatkan.
 - Standard **tekad** kebersungguh-sungguhan (**determination**) ditingkatkan.
 - Perhatikan strategi supaya bisa menguasai ilmu/materi dalam waktu yang diberikan.
 - Upayakan ujian berhasil, tidak perlu remidi, tidak perlu tertunda mengulang kembali.
- Standard kompetensi akademik (hard-skill) meningkat gradual.

KONTRAK STUDI SEMESTER 2

- Ketentuan akademik (berlaku umum)
 - Presensi > 75% untuk dapat mengikuti ujian.
 - Nilai C, D, E: mengikuti remidi.
 - Remidi hanya dilakukan 1x di akhir semester.
 - Nilai akhir E dinyatakan tidak lulus.
 - Bila tidak lulus, mengulang pada semester pendek atau pada tahun berikutnya.

A	79-100
B	68-78
C	58-67
D	41-57
E	0-40

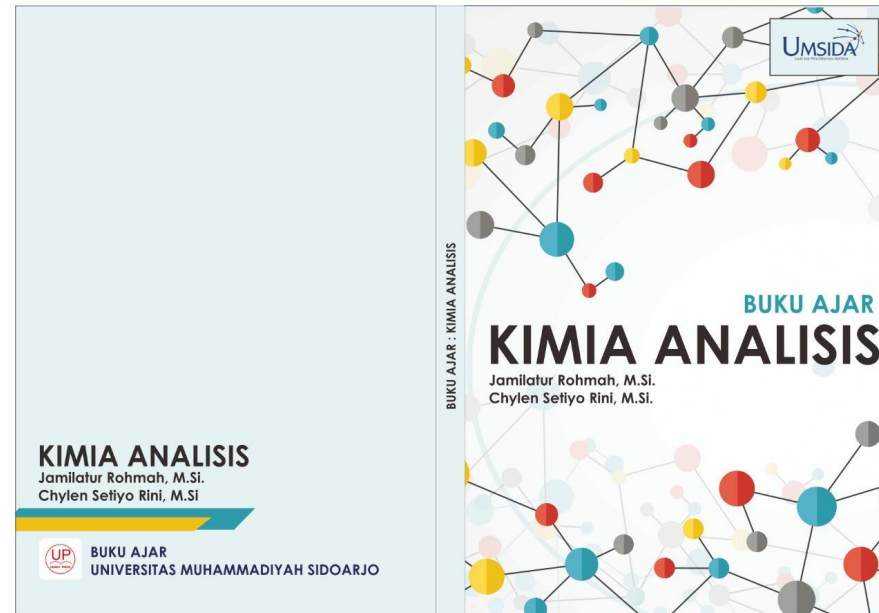
- Penilaian:
 - Tugas : 30 % (**jangan sampai kosong**)
 - UTS : 30 %
 - UAS : 40%

RENCANA PEMBELAJARAN

OUTLINE MATERI:

- Pendahuluan
- Olah data, penyajian data dalam analisis kimia.
- *Sample handling*
- Analisis Kuantitatif Konvensional
 - Berbagai metode titrasi
 - Gravimetri
- Analisis Kualitatif
 - Identifikasi ion (anion, kation)
 - Identifikasi gugus fungsi
 - Identifikasi golongan senyawa
- Pengampu (team teaching):
 - Bu Dian : 3 x pertemuan pertama
 - Bu Desy: 4 x pertemuan
 - UTS
 - Pak Rofiq: 7 x pertemuan
 - UAS
- RPS

BUKU REFERENSI



1. Jamilatur Rohmah, Chylen Setiyo Rini, 2021, Buku Ajar Kimia Analisis, UMSIDA: Sidoarjo.
2. Harpolia Cartika. 2016. Modul Bahan Ajar Cetak Farmasi: Kimia Farmasi. Pusdik SDM Kes, Kemenkes RI: Jakarta.
3. Harpolia Cartika. 2017. Bahan Ajar Farmasi: Kimia Farmasi II. Pusdik SDM Kes, Kemenkes RI: Jakarta.
4. Farmakope Indonesia Ed VI. 2020. Departemen Kesehatan RI, Jakarta.

DII.

- Tugas 1:
 - Dengan bu Desy
 - Tugas individu
 - **Mencari, mempelajari, dan membuat resume tentang metode analisis kualitatif dan kuantitatif (volumetri) dari informasi dalam Farmakope Indonesia VI.**
 - Farmakope VI:
<https://standarobat.pom.go.id/storage/standard/Farmakope%20Indonesia%20Ed%20VI%202020.pdf>
 - Link pengumpulan tugas: dengan bu Desy.
- Tugas 2:
 - Dengan pak Rofiq
 - Tugas kelompok, studi jurnal.



THANK YOU

KIMIA ANALISIS

PENDAHULUAN

Dian P Sari, M.Biotech.
STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA
2020

KONTRAK STUDI SEMESTER 2

- **BELAJAR:** boleh santai, tapi tetap harus serius.
- Standard **disiplin** ditingkatkan.
- Standard **self-management** ditingkatkan.
- Standard **tekad** kebersungguh-sungguhan (**determination**) ditingkatkan.
- Melatih soft-skill.

- Standard kompetensi akademik (hard-skill) meningkat gradual.

RENCANA PEMBELAJARAN

- Pendahuluan
- *Sample handling*
- Penyajian data dalam analisis kimia.
- Analisis Kuantitatif Konvensional
 - Berbagai metode titrasi
 - Gravimetri
- Analisis Kualitatif
 - Identifikasi ion (anion, kation)
 - Identifikasi gugus fungsi
 - Identifikasi golongan senyawa
- Studi jurnal
 - Tugas kelompok
 - Kelompok terdiri dari 5 mhs
 - Pembagian kelompok?
- Kelompok:
 - Mencari satu dari dua jurnal yang diberikan (slide berikutnya).
 - Diskusi kelompok
 - Membuat resume kelompok
 - Dikumpulkan: maks dua minggu sebelum UAS.

- **ARTIKEL 1: Development of Potentiometric Microtitration for Early Chemistry Development**
- <https://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/38370-Development-of-Potentiometric-Microtitration-for-Early-Chemistry-Development/>
- **ARTIKEL 2: A Systematic Method Development Strategy for Water Determinations in Drug Substance Using Karl Fischer Titrations**
- <https://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/117884-A-Systematic-Method-Development-Strategy-for-Water-Determinations-in-Drug-Substance-Using-Karl-Fischer-Titrations/>

- Tugas:

- studi literatur jurnal
- diskusi

Membuat resume dari artikel, berupa uraian dalam bahasa Indonesia sesuai pemahaman Anda setelah membaca artikel. Memuat antara lain:

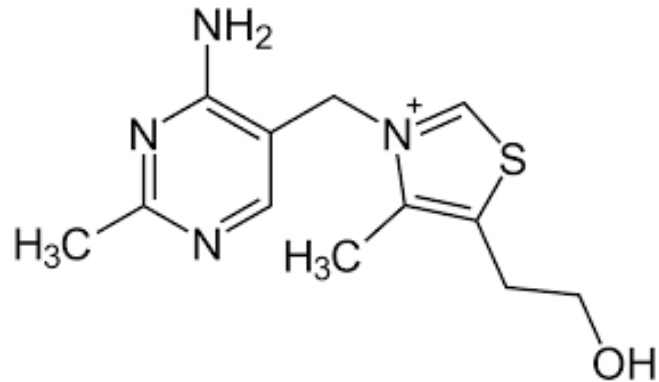
- Ide (metode analisis) apa yang dikembangkan dalam ulasan artikel?
- Apa problem yang ingin diselesaikan dengan ide tersebut?
- Mengapa metode analisis tersebut diperkirakan dapat mengatasi permasalahan?
- Bagaimana cara mengembangkan dan menguji metode tersebut?
- Bagaimana hasil dan analisis hasilnya?
- Bagaimana kesimpulannya?

- Cabang ilmu kimia yang mempelajari tentang pemisahan dan **pengukuran unsur atau senyawa kimia**.
- Analisis **Kualitatif**: identifikasi, menyatakan keberadaan suatu unsur/senyawa dalam sampel.
- Analisis **Kuantitatif**: menyatakan jumlah suatu unsur/senyawa dalam sampel.
- Tidak semua unsur atau senyawa yang ada dalam sampel dapat dianalisis secara langsung, sebagian besar memerlukan **proses pemisahan terlebih dulu** dari unsur yang mengganggu (analit lain, atau bahan lain/eksipien/pengotor).

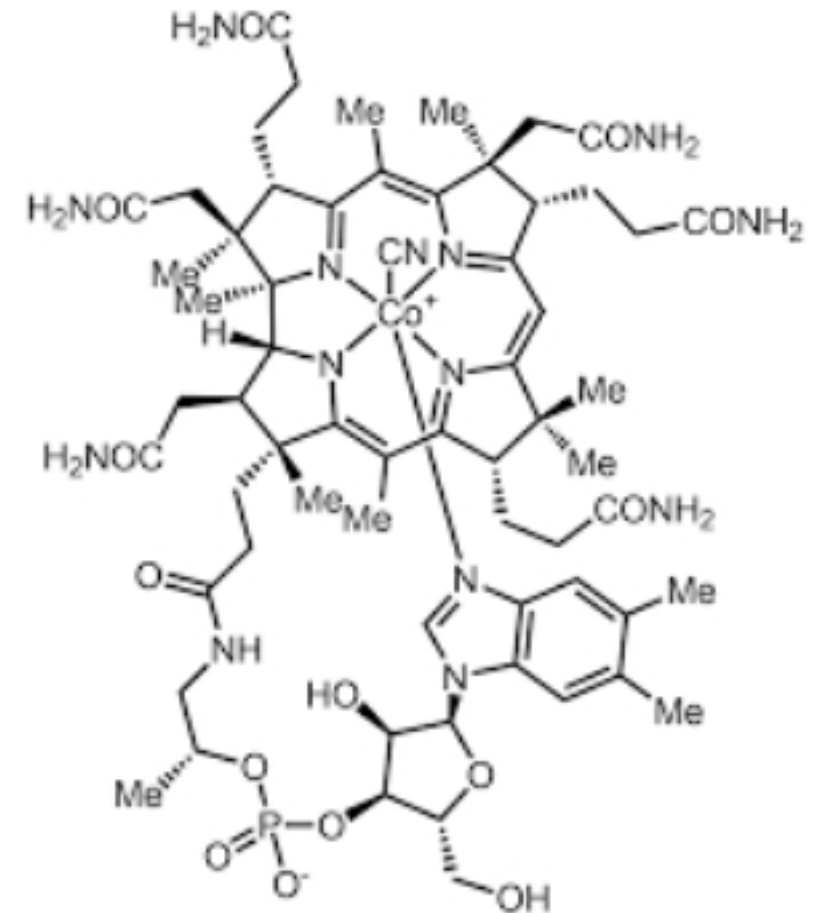
misal sampel: neurobion

- Sampel: misal mengandung vitamin B1, B6 dan B12.

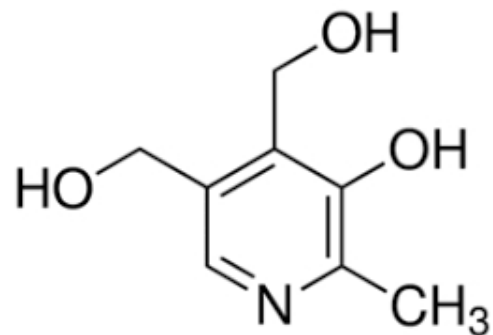
- Vitamin B1 (Thiamine)



- Vitamin B12 (Cyanocobalamin)



- Vitamin B6 (Pyridoxine)



Tidak bisa dianalisis bersama tanpa pemisahan, karena satu dan yang lain akan sama2 terdeteksi atau saling mengganggu deteksi.

- Sudah dipelajari di semester 1: KFD
- Sieving/Pengayakan
- Floatasi (pengapungan)
- Filtrasi
- Sentrifugasi/pengendapan
- Kristalisasi
- Destilasi
- Ekstraksi
- **Kromatografi**

- Analisis kualitatif
 - identifikasi ion (kation, anion)
 - identifikasi gugus fungsi
 - identifikasi golongan senyawa
 - golongan alkaloid
 - golongan flavonoid
 - dsb
- Analisis kuantitatif
 - penetapan kadar

PENGGUNAAN KIMIA ANALISIS

- Di bidang Farmasi (obat dan kosmetik)
 - Penetapan kadar obat/API (active pharmaceutical ingredients) dalam sediaan
- Di bidang Industri Makanan
 - Penetapan kadar protein, dan berbagai nutrisi lain (mineral, nonmineral) dalam makanan/minuman.
- Di bidang Kedokteran
 - Diagnostik klinik
 - Kadar bilirubin dan enzim fosfatase alkali dalam darah menunjukkan gangguan fungsi liver.
 - Kadar gula dalam darah/urin
 - SGPT, SGOT.
 - Dsb.

PENGGUNAAN KIMIA ANALISIS

- Di bidang Pertanian
 - kadar unsur dalam tanah (N, P, K) untuk mengukur kesuburan tanah.
- Di bidang Lingkungan
 - BOD, COD dalam air untuk mengukur kualitas air dan cemaran organik.
 - kadar logam berat dalam air, atau sampel hayati lainnya, misal kadar merkuri pada organisme air (ikan, dsb).
- Di bidang Pertambangan
 - kadar unsur, misal uranium dalam bijih tambang.

KLASIFIKASI METODE ANALISIS

Berdasar cara/metode analisisnya:

- Analisis klasik
 - Berdasar reaksi kimia dengan stoikiometri yang telah diketahui dengan pasti.
 - Volumetri/titrasi: besaran yang diukur adalah volume zat-zat yang bereaksi.
 - Gravimetri: besaran yang diukur adalah massa dari zat-zat. Contoh: kadar air.
- Analisis instrumental (modern)
 - Berdasar sifat fisika-kimia zat/analit.
 - Misal dengan mendeteksi intensitas energi: yang diabsorpsi, yang diemisikan setelah dilewatkan pada analit.
 - Spektrofotometri: UV, Vis, Mass spec, Atom (AAS),
 - Kromatografi: kromatografi gas, kromatografi cair, kromatografi plat/lapis tipis.
 - Pada metode kromatografi, proses pemisahan dan analisis bisa dilakukan dalam proses tadem.

TAHAP-TAHAP ANALISIS

1. **Sampling**: proses pengambilan sampel.
2. **Preparasi sampel**: pengubahan sampel ke dalam bentuk yang sesuai dengan pengukuran.
 - Misal perlu pemisahan terlebih dahulu
 - Misal perlu dilarutkan dalam solven yang sesuai dg metode.
 - dsb.

Minggu depan

1. Pengukuran: proses analisis/pengukuran
2. Perhitungan dan interpretasi data.



THANK YOU

KIMIA ANALISIS

PENDAHULUAN

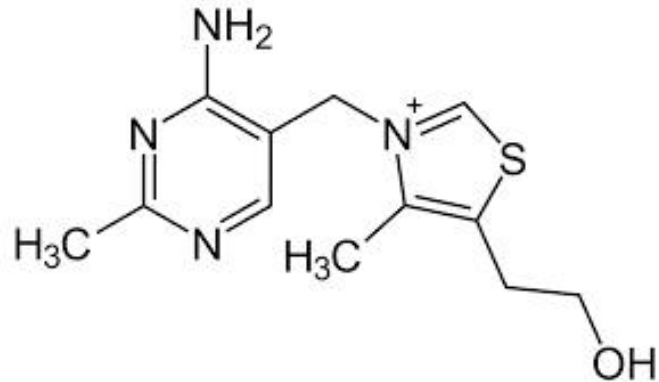
apt. Dian P Sari, M.Biotech.
STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA
FEBRUARI 2024

- Cabang ilmu kimia yang mempelajari tentang pemisahan dan **pengukuran unsur atau senyawa kimia**.
- Analisis **Kualitatif**: identifikasi, menyatakan keberadaan suatu unsur/senyawa dalam sampel.
- Analisis **Kuantitatif**: menyatakan jumlah suatu unsur/senyawa dalam sampel.
- Tidak semua unsur atau senyawa yang ada dalam sampel dapat dianalisis secara langsung, sebagian besar memerlukan **proses pemisahan terlebih dulu** dari unsur yang mengganggu (analit lain, atau bahan lain/eksipien/pengotor).

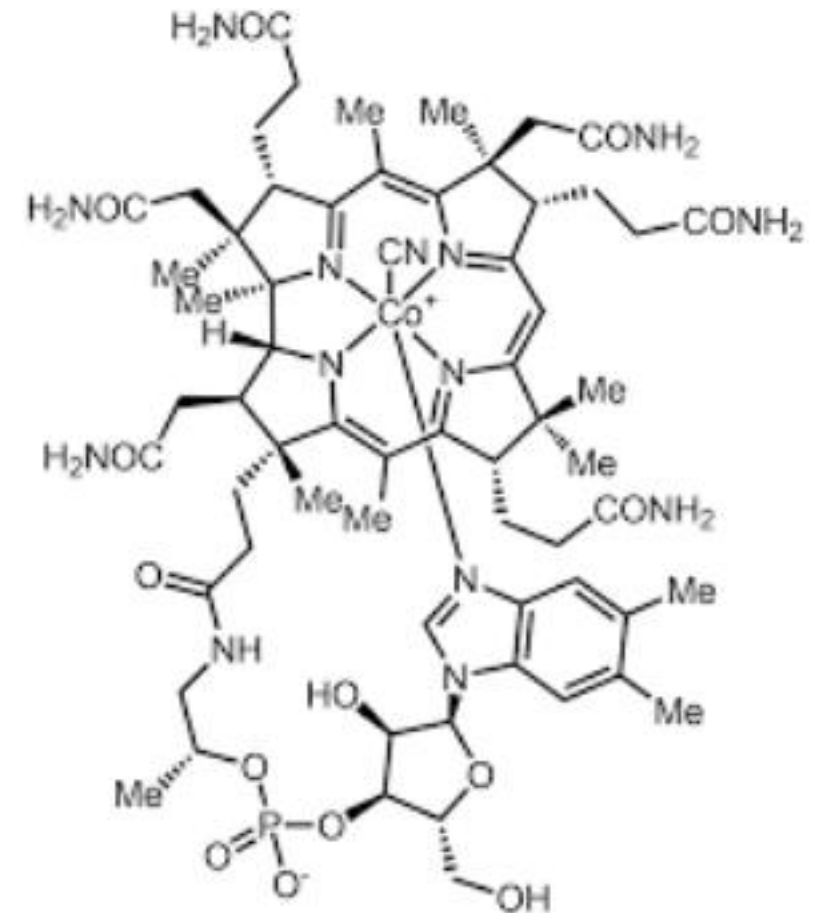
misal sampel: neurobion

- Sampel: misal mengandung vitamin B1, B6 dan B12.

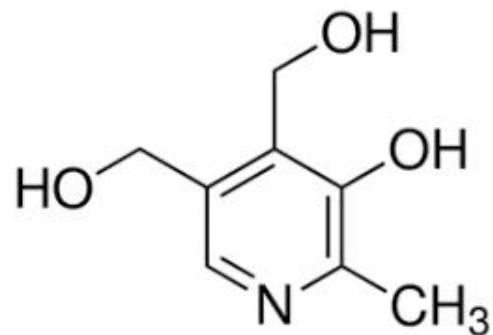
- Vitamin B1 (Thiamine)



- Vitamin B12 (Cyanocobalamine)



- Vitamin B6 (Pyridoxine)



Tidak bisa dianalisis bersama tanpa pemisahan, karena satu dan yang lain akan sama2 terdeteksi atau saling mengganggu deteksi.

- Sudah dipelajari di semester 1: KFD
- Sieving/Pengayakan
- Floatasi (pengapungan)
- Filtrasi
- Sentrifugasi/pengendapan
- Kristalisasi
- Destilasi
- Ekstraksi
- **Kromatografi**

- Analisis kimia kualitatif
 - identifikasi ion (kation, anion)
 - identifikasi gugus fungsi
 - identifikasi golongan senyawa
 - golongan alkaloid
 - golongan flavonoid
 - dsb

- Analisis kimia kuantitatif
 - pengukuran kadar

Metode pengukuran kadar kimia:

1. Titrasi (volumetri)
2. Gravimetri
3. Instrumental: Kromatografi, Spektrofotometri.

PENGUNAAN KIMIA ANALISIS

- Di bidang Farmasi (obat dan kosmetik)
 - Penetapan kadar obat/API (active pharmaceutical ingredients) dalam sediaan
 - Analisis cemaran, pengotor (impurities) atau produk degradasi.
- Di bidang Industri Makanan
 - Penetapan kadar protein, dan berbagai nutrien lain (mineral, nonmineral) dalam makanan/minuman.
- Di bidang Kedokteran
 - Diagnostik klinik
 - Kadar bilirubin dan enzim fosfatase alkali dalam darah menunjukkan gangguan fungsi liver.
 - Kadar gula dalam darah/urin
 - SGPT, SGOT.
 - Forensik. Dsb.

PENGGUNAAN KIMIA ANALISIS

- Di bidang Pertanian
 - kadar unsur dalam tanah (N, P, K) untuk mengukur kesuburan tanah.
- Di bidang Lingkungan
 - BOD, COD dalam air untuk mengukur kualitas air dan cemaran organik.
 - kadar logam berat dalam air, atau sampel hayati lainnya, misal kadar merkuri pada organisme air (ikan, dsb).
- Di bidang Pertambangan
 - kadar unsur, misal uranium dalam bijih tambang.

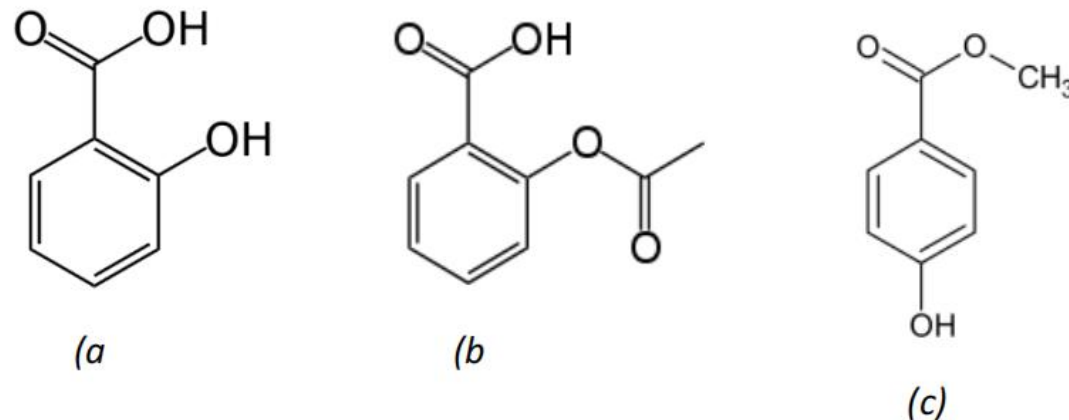
KIMIA ANALISIS

UJI KUALITATIF

apt. Dian P Sari, M.Biotech.
STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA
FEBRUARI 2024

ANALISIS KUALITATIF

- Analisis obat kualitatif didasarkan pada **golongan obat** menurut **jenis senyawanya secara kimia**, dan bukan berdasarkan efek farmakologinya.
- Karena obat dengan struktur kimia yang mirip, bisa mempunyai efek farmakologi/daya terapeutis yang jauh berbeda.
- Misalnya asam hidroksi benzoat dan turunannya sebagai berikut :
 - asam salisilat (asam orto-hidroksi benzoat): obat luar (keratolitikum)
 - asetosal (asam asetil salisilat): obat analgetikum dan antipiretikum
 - nipagin (metil-p-hidroksibenzoat): zat pengawet.



Gambar 1.9. Asam salisilat (a), Asetosal (b), Nipagin (c)

Identifikasi obat secara konvensional

1. Uji Pendahuluan, meliputi:

- Penyanderaan/penginderaan (organoleptik) yaitu mengidentifikasi sifat fisik obat menggunakan indera untuk menentukan bentuk, warna, bau, dan rasa obat.
- Penentuan sifat-sifat fisika, seperti kelarutan, penentuan titik lebur, dan titik didih.
- Pengujian derajat keasaman obat menggunakan tes keasaman
- Penentuan unsur-unsur obat

2. Penentuan gugusan fungsional yang khas (**uji golongan**)

3. Penentuan jenis zat berdasarkan reaksi-reaksinya dengan pereaksi tertentu dan pengamatan bentuk kristal menggunakan mikroskop.

- Penginderaan/penyanderaan (organoleptik) adalah uji identifikasi sifat fisik obat meliputi **bentuk, warna, bau, dan rasa** obat menggunakan indera. Misal:
 - Dipiridamol : kuning
 - Etakridin : kuning
 - Etaverin : kuning terang
 - Menadion : kuning terang
 - Niklosamida : kuning pucat
 - Nitrazepam : kuning muda
 - Riboflavin : kuning sampai kuning-jingga
 - Tetrasiklin : kuning
- Bentuk, misal:
 - serbuk hablur,
 - serbuk kristal,
 - kristal jarum.
- Rasa, misal:
 - tidak ada rasa (plain),
 - pahit,
 - asam,
 - manis, dsb.

UJI PENDAHULUAN

- Tes kelarutan
 - Zat mempunyai kelarutan yang berbeda-beda terhadap beberapa pelarut (air, alkohol, atau pelarut lainnya).
 - Tes kelarutan dilakukan dengan memasukkan sedikit zat ke dalam tabung reaksi kemudian di dalamnya ditambahkan pelarut kemudian digoyang-goyang dan diamati apakah zat tersebut dapat larut.

Istilah kelarutan	Jumlah bagian pelarut diperlukan untuk melarutkan 1 bagian zat
sangat mudah larut (very soluble)	kurang dari 1
mudah larut (freely soluble)	1 sampai 10
Larut (soluble)	10 sampai 30
agak sukar larut (sparingly soluble)	30 sampai 100
sukar larut (slightly soluble)	100 sampai 1000
sangat sukar larut (very slightly soluble)	1000 sampai 10.000
praktis tidak larut (practically insoluble)	lebih dari 10.000

UJI PENDAHULUAN

- Uji Keasaman

- Diuji keasaman larutan atau pH larutan obat/zat.
- Uji keasaman larutan obat/zat secara sederhana dilakukan menggunakan kertas lakmus merah atau biru. Atau kertas indikator pH.
- Larutan yang bersifat asam akan mengubah warna kertas lakmus biru menjadi merah dan larutan yang bersifat basa akan mengubah warna kertas lakmus merah menjadi biru.
- Untuk membedakan kelompok senyawa asam atau basa.
- Asam, misal: asam benzoat, asam sitrat, asam askorbat, alkaloid asam (mis: efedrin HCl).
- Basa, misal: alkaloid basa (mis: efedrin).



- Penentuan Unsur-Unsur

- Identifikasi unsur selain C,H,O. Biasanya yang diperiksa adalah: nitrogen (N), sulfur (S), fosfor (P), dan halogen (Cl, Br, dan I).
- Langkah:
 1. Zat uji didestruksi/dipijarkan bersama dengan logam natrium.
 2. Sisa destruksi/residu dilarutkan dalam air.
 3. Pengujian unsur: Uji keberadaan unsur N, S, P, dan halogen.
 4. Menduga senyawa obat berdasar keberadaan unsur dengan struktur obat yang tertera pada monograf Farmakope.
- Jika hasil uji menunjukkan unsur N, maka pengujian berikutnya diarahkan pada obat yang mengandung N, misal seperti benzokain ($C_9H_{11}NO_2$), parasetamol ($C_8H_9NO_2$), salisilamid ($C_7H_7NO_2$),
- Jika hasil uji menunjukkan unsur N dan Cl, maka kemungkinannya misal efedrin hidroklorida ($C_{10}H_{16}NOCl$), difenhidramin hidroklorida ($C_{17}H_{22}NOCl$), kloramfenikol ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$).
- Jika hasil uji menunjukkan unsur N dan Br, maka kemungkinannya misal bromheksin ($C_{14}H_{20}Br_2N_2$), bromisoval ($C_6H_{11}BrN_2O_2$), skopolamin-N-butilbromida ($C_{21}H_{30}NO_4Br$).

UJI PENDAHULUAN

- Jika hasil uji menunjukkan unsur N dan S, maka kemungkinannya misal metionin ($C_5H_{11}NO_2S$), sulfametoksazol ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$), tolbutamid ($C_{12}H_{18}N_2O_3S$).
- Jika hasil uji menunjukkan unsur N, S dan Cl, maka kemungkinannya misal hidroklorotiazid ($C_7H_8ClN_3O_4S_2$), promazin hidroklorida ($C_{17}H_{21}N_2SCl$), tiamin hidroklorida ($C_{12}H_{18}N_4OSCl_2$),
- Jika hasil uji menunjukkan unsur N dan P, maka kemungkinannya misal kodein fosfat ($C_{18}H_{24}NO_7P$)

- Jika hasil pengujian tidak ditemukan kehadiran unsur N, S, P, maupun halogen, maka pengujian diarahkan kepada senyawa yang dalam rumus kimianya tidak terdapat unsur-unsur tersebut. Misal: asam askorbat ($C_6H_8O_6$), menadion ($C_{11}H_8O_2$), golongan karbohidrat (glukosa, laktosa, dan karbohidrat lainnya).

Pemeriksaan Unsur lanjutan

- Jika hasil pengujian unsur ditemukan kehadiran **unsur N**, maka dapat dilanjutkan pengujian seperti:
 - **Pemeriksaan senyawa nitro aromatik.** Contoh senyawa yang memiliki gugus nitro aromatik adalah kloramfenikol. Cara uji: Gugus nitro aromatik terlebih dahulu direduksi menjadi gugus amin dengan melarutkan zat uji dalam etanol, kemudian diasamkan dengan HCl encer dan ditambah serbuk Zn. Campuran dipanaskan di atas penangas air selama 10 menit kemudian disaring. Filtrat diuji sebagai gugus amin aromatik primer menggunakan pereaksi Diazo (lihat pemeriksaan senyawa amin aromatik primer).
 - **Pemeriksaan senyawa basa amin.** Biasanya kelompok alkaloid, pemeriksaan senyawa basa amin dapat dilihat pada uji golongan alkaloid menggunakan pereaksi Mayer.
 - **Pemeriksaan amin aromatik primer.** Contoh senyawa yang memiliki gugus amin aromatik adalah senyawa-senyawa sulfonamide, contoh: sulfametoksazol. Cara uji: Pemeriksaan dilakukan dengan cara melarutkan zat uji dalam HCl encer, kemudian direaksikan dengan pereaksi Diazo. Adanya senyawa dengan gugus amin aromatis primer ditandai dengan terbentuknya warna merah jingga atau endapan.

Uji Penentuan Gugus Fungsional (UJI GOLONGAN)

- Pemeriksaan golongan senyawa karbohidrat
- Pemeriksaan golongan senyawa asam organik
- Pemeriksaan golongan senyawa fenol
- Pemeriksaan golongan senyawa alkaloid
- Pemeriksaan senyawa sulfonamida
- Pemeriksaan golongan senyawa barbiturat

Uji Penentuan Gugus Fungsional (UJI GOLONGAN)

- Pemeriksaan golongan senyawa karbohidrat
 - dengan pereaksi Molisch (larutan α -naftol 3% dalam etanol dan asam sulfat pekat).
 - masukkan \pm 5 mg zat uji dlm tabung reaksi, larutkannya dengan 1 mL air, tambahkan 5 tetes pereaksi α -naftol, tambahkan 1 mL asam sulfat pekat.
 - Jika larutan uji mengandung senyawa karbohidrat, maka diantara kedua lapisan akan terbentuk **cincin berwarna ungu**.
 - Kelompok karbohidrat: glukosa, fruktosa, laktosa, sukrosa, amilum, karboksi metil selulosa (CMC).
- Pemeriksaan golongan senyawa asam organik
 - menguji larutan zat dalam air menggunakan kertas lakmus biru. Jika asam, lakmus berubah menjadi merah.
 - menguji dengan reaksi pembentukan senyawa ester (reaksi dengan alkohol) menghasilkan bau khas ester.
 - Kelompok obat asam: asam sitrat, asam benzoat, asam salisilat, asetosal, asam askorbat,

Uji Penentuan Gugus Fungsional (UJI GOLONGAN)

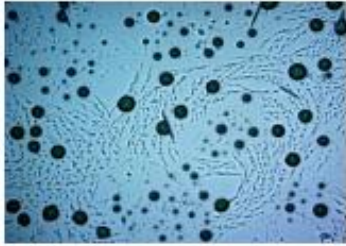


- Pemeriksaan golongan senyawa fenol
 - menguji larutan zat dalam air/etanol dengan 2 tetes larutan besi (III) klorida 1%.
 - golongan fenol akan membentuk warna merah sampai ungu.
 - contoh golongan fenol: parasetamol, asam p-aminosalisilat, asam salisilat, salisilamida.
- Pemeriksaan golongan senyawa alkaloid
 - menguji larutan zat dalam asam klorida encer dengan pereaksi Mayer (Larutan HgCl_2 direaksikan dengan KI berlebih) dan pereaksi Bouchardat (larutan iodium).
 - membentuk endapan kuning dengan pereaksi Mayer, dan diperoleh endapan coklat dengan pereaksi Bouchardat.
 - contoh golongan alkaloid: kofein, kodein, papaverin, efedrin,
- Pemeriksaan senyawa sulfonamida
 - menguji larutan zat dalam asam klorida dengan batang korek api.
 - batang korek api menjadi berwarna jingga.
 - contoh golongan sulfonamid: sulfametoksazol, sulfanilamid, sulfaguanidin
- Pemeriksaan golongan senyawa barbiturat

Uji Penentuan Gugus Fungsional (UJI GOLONGAN)

- Pemeriksaan golongan senyawa barbiturat
 - menguji larutan zat dalam etanol dengan pereaksi Zwikker (campuran Zwikker I ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$] 1% dalam etanol dan Zwikker II (piridin 10% dalam etanol).
 - larutan zat uji menjadi berwarna ungu.
 - Contoh golongan barbiturat: fenobarbital, heksobarbital.

Penentuan Jenis Zat (Uji Penegasan) dan Pengamatan Bentuk Kristal

- Pengamatan hasil reaksi dengan pereaksi tertentu
 - Lakukan pengujian penegasan dengan melihat uji identifikasi yang tertera pada monografi masing-masing zat uji dalam Farmakope.
 - Misal: Efedrin HCl, Papaverin HCl, Piridoksin HCl.
- Pengamatan Bentuk Kristal (Uji sublimasi mikro)

No.	Senyawa Obat	Hasil Pengamatan	Keterangan (bentuk kristal)
1.	Efedrin HCl		Kristal berbentuk bulat dengan lingkaran di bagian tengahnya
2.	Papaverin HCl		Kristal berbentuk batang yang menyerupai serat kayu
3.	Piridoksin HCl		Kristal berbentuk jarum, ada yang panjang dan ada yang pendek

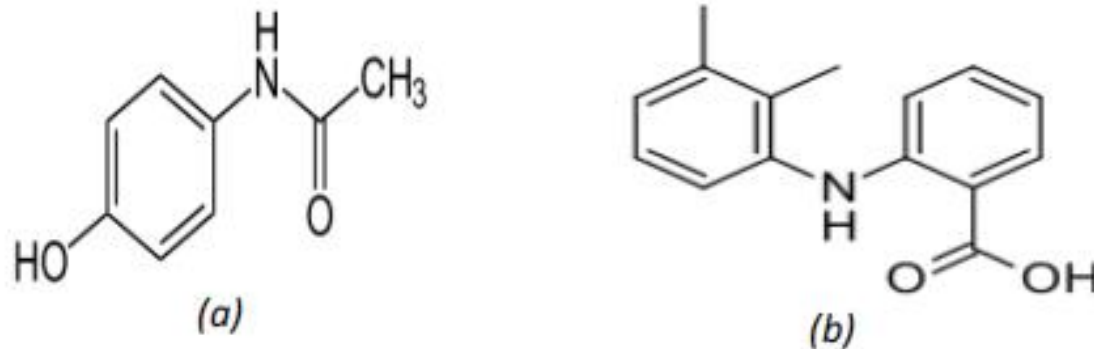
KIMIA ANALISIS

UJI KUANTITATIF

apt. Dian P Sari, M.Biotech.
STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA
FEBRUARI 2024

ANALISIS KUANTITATIF

- Didasarkan pada golongan obat menurut jenis efek farmakologisnya.
- Hal ini dilakukan untuk memudahkan mahasiswa mempelajari bagaimana menentukan kadar obat masing-masing yang memiliki efek sama.
- Misalnya analisis obat golongan analgetika-antipiretika:
 - asetosal dapat ditentukan dengan metode alkalimetri menggunakan prinsip reaksi netralisasi;
 - parasetamol dapat ditentukan kadarnya dengan metode nitrimetri menggunakan prinsip reaksi diazotasi;
 - asam mefenamat dapat ditentukan dengan metode titrasi bebas air menggunakan prinsip reaksi netralisasi.



Gambar 1.12. Struktur molekul (a) parasetamol dan (b) asam mefenamat

KLASIFIKASI METODE ANALISIS

Berdasar cara/metode analisisnya:

- **Analisis klasik** yang akan dipelajari di mata kuliah ini
 - Berdasar reaksi kimia dengan stoikiometri yang telah diketahui dengan pasti.
 - **Volumetri/titrasi**: besaran yang diukur adalah volume zat-zat yang bereaksi.
 - Gravimetri: besaran yang diukur adalah massa dari zat-zat. Contoh: kadar air.
- **Analisis instrumental (modern)** akan dipelajari di semester berikutnya
 - Berdasar sifat fisika-kimia zat/analit.
 - Misal dengan mendeteksi intensitas energi: yang diabsorpsi, yang diemisikan setelah dilewatkan pada analit.
 - Spektrofotometri: UV, Vis, Mass spec, Atom (AAS),
 - Kromatografi: kromatografi gas, kromatografi cair, kromatografi plat/lapis tipis.
 - Pada metode kromatografi, proses pemisahan dan analisis bisa dilakukan dalam proses tadem.

ANALISIS VOLUMETRI/TITRASI

- Syarat-syarat berikut ini harus dipenuhi untuk mendapatkan hasil analisis secara volumetri yang shahih:
 1. Reaksi harus sederhana dan dapat dinyatakan dalam persamaan reaksi;
 2. Reaksi harus berlangsung cepat;
 3. Pada titik ekuivalen, reaksi harus dapat diketahui titik akhirnya dengan tajam atau terlihat jelas perubahannya;
 4. Harus ada indikator.

ANALISIS VOLUMETRI/TITRASI

- Berdasarkan cara titrasi:
 1. Titrasi langsung: menitrasi langsung zat yang akan ditetapkan kadarnya.
 2. Titrasi tidak langsung (titrasi kembali): penambahan titran dalam jumlah berlebih, kemudian kelebihan titran dititrasi dengan larutan titran lain.
- Berdasarkan jenis reaksinya:
 1. Titrasi asam basa
 2. Titrasi pengendapan/presipimetri (argentometri)
 3. Titrasi kompleksometri
 4. Titrasi oksidasi reduksi (permanganometri, iodometri, iodimetri)

TAHAP-TAHAP ANALISIS

1. **Sampling**: proses pengambilan sampel.
2. **Preparasi sampel**: pengubahan sampel ke dalam bentuk yang sesuai dengan pengukuran.
 - Misal perlu pemisahan terlebih dahulu
 - Misal perlu dilarutkan dalam solven yang sesuai dg metode.
 - dsb.
3. **Pengukuran**: proses analisis/pengukuran
4. **Perhitungan dan interpretasi data**.

KIMIA ANALISIS

TUGAS 1

apt. Dian P Sari, M.Biotech.
STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA
FEBRUARI 2024

- Tugas Individual.
- Mencari, mempelajari, dan membuat resume tentang metode analisis kualitatif dan kuantitatif (volumetri/titrasi) dari informasi dalam **Farmakope Indonesia VI**.
- Kata kunci: “titrasi”.
- Contoh:
 - SALEP ASAM SALISILAT, hal 195
 - ASAM SITRAT ANHIDRAT, hal 195-197.
 - SUSPENSI ORAL ALUMINA DAN MAGNESIA, hal 90-91.
 - TABLET ALUMINA DAN MAGNESIA, hal 91.
- File resume tidak melebihi 1 MB, bentuk pdf, silakan kompres file apabila ukuran file terlalu besar.
- File diberi nama: NAMA-NIM-Tugas 1 Kimia Analisis.
- Paling lambat dikumpulkan: [kesepakatan dengan bu Desy](#)
- Link pengumpulan tugas: [dengan bu Desy](#)



THANK YOU

TEKNIK HITUNG, OLAH DATA STATISTIK SEDERHANA

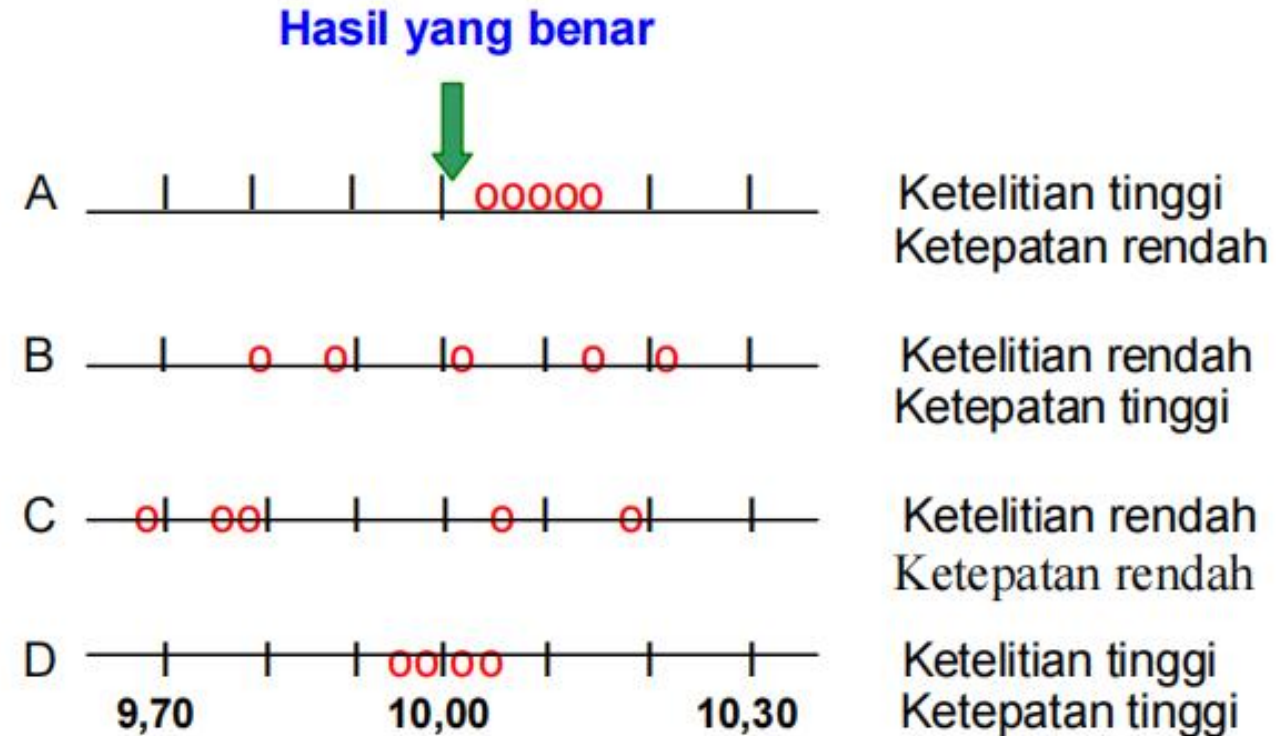
apt. Dian Purwita Sari, M.Biotech.

STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA 2024

DATA HASIL ANALISIS

- Diperoleh seri data pengukuran:
 - Pengukuran tidak hanya dilakukan satu kali, melainkan replikasi.
 - Statistik: minimal 3 replikasi.
 - Untuk verifikasi apakah pengukuran memberikan hasil yang benar (akurat dan teliti/precise), terkait dengan kesalahan pengukuran.
- Disajikan dalam:
 - Nilai rata-rata: menunjukkan nilai yang diukur dan akurasi.
 - Nilai deviasi/standard deviasi: menunjukkan presisi

• $\bar{x} \pm SD$



Gambar 2.1. Ploting data pada tabel 2.1.

PERHITUNGAN PENTING PERTAMA: STANDARD DEVIASI

Tabel 2.2. Perhitungan rata-rata dan deviasi

Ulangan (n)	Hasil Pengukuran (X _i)	Simpangan (d= X _i - X̄)
1	X ₁	X ₁ - X̄
2	X ₂	X ₂ - X̄
⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮
N	X _n	X _n - X̄

dihitung selisih masing-masing terhadap rata-rata X, lalu
 1. selisihnya dijumlahkan, dibagi N → ketemu deviasi
 2. dikuadratkan dan dijumlahkan, dibagi N-1, diakar → ketemu SD

Harga rata – rata : $\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$

dihitung rata-rata dulu, dg cara dijumlahkan semua lalu dibagi N, ketemu rata-rata yaitu X

Deviasi rata – rata : $d = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{N}$

1

Deviasi standar : $SD = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$

2

diperoleh **$\bar{X} \pm SD$**

Tabel 2.1. Hasil pengukuran oleh empat analis

Analis	Hasil	Rata – rata
A	10,08; 10,11; 10,09; 10,10; 10,12	10,10 ± 0,02
B	9,88; 10,14; 10,02; 9,80; 10,21	10,01 ± 0,17
C	10,19; 9,79; 9,69; 10,05; 9,78	9,90 ± 0,21
D	10,04; 9,98; 10,02; 9,97; 10,04	10,01 ± 0,03

X = rata-rata
N (atau n) = banyaknya kali pengukuran
d = deviasi (simpangan)
SD = standard deviasi

RELATIVE STANDARD DEVIATION (RSD) coefficient of variance (CV)

- RSD : relative standard deviation

$$\mathbf{RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100\%}$$

- Pada kadar 1% atau lebih, RSD \pm 2,5%
- Pada kadar satu per seribu, RSD \pm 5%.
- Pada kadar satu per sejuta (ppm) RSD \pm 16%
- Pada kadar part per bilion (ppb), RSD \pm 32%.
- Pada metode yang sangat kritis, secara umum diterima bahwa RSD lebih dari 2%.

JENIS KESALAHAN DALAM PENGUKURAN

- KESALAHAN SISTEMATIK, KESALAHAN RANDOM/ACAK
 - Kesalahan sistematis: kesalahan terkait sistem dalam metode analisis, misal terkait dengan keterbatasan alat, sifat ketelitian metode analisis, dsb.
 - Kesalahan random/acak: kesalahan terkait variabel yang tidak terkontrol, misal pekerja/analisis yang kurang konsisten dalam melakukan pemipetan, penimbangan.
- KESALAHAN MUTLAK, KESALAHAN RELATIF
 - Kesalahan mutlak: kesalahan dengan besaran tertentu dengan unit satuan yang sama dengan satuan pengamatan. Misal mengamati volume, maka kesalahan mutlak adalah kesalahan terkait pembacaan volume, dinyatakan dalam unit volume (mL, μ L)
 - Kesalahan relatif: nilainya relatif terhadap pengukuran, biasanya dinyatakan dalam %.

JENIS KESALAHAN DALAM PENGUKURAN

- KESALAHAN SISTEMATIK, KESALAHAN RANDOM/ACAK
 - Kesalahan sistematis, contoh: timbangan tanpa beban tidak berada pada angka 0, melainkan bergeser.
 - Kesalahan Acak, contoh: keterbatasan daya pengamatan seseorang dalam membaca buret 50 ml yaitu hanya sampai 0,02 ml, keterbatasan membaca neraca analitis sampai 0,0001 g.
- KESALAHAN MUTLAK, KESALAHAN RELATIF
 - Kesalahan mutlak, contoh: Dalam pembacaan buret 50 ml, kesalahan pembacaan adalah 0,02 ml, jadi kesalahan mutlaknya = 0,02 ml
 - Kesalahan relatif, contoh:
$$\text{kesalahan relatif} = \frac{0,02}{50} \times 100 \% = 0,04\%$$

RAMBATAN KESALAHAN

- **Akumulasi kesalahan** dari dua atau lebih pengukuran yang masing-masing punya kesalahan, yaitu **jumlah deviasi** atau **jumlah standard deviasi**.
- Apabila dua atau lebih tahap pengukuran kemudian diikuti perhitungan, maka akan ada akumulasi kesalahan dari masing-masing proses:
 - Bila perhitungan dengan penjumlahan dan pengurangan, dg kesalahan mutlak.

Penjumlahan	Pengurangan
Pengukuran 1 + Pengukuran 2 $(X_1 \pm SD_1) + (X_2 \pm SD_2) = (X_1 + X_2) \pm (SD_1 + SD_2)$	Pengukuran 1 - Pengukuran 2 $(X_1 \pm SD_1) - (X_2 \pm SD_2) = (X_1 - X_2) \pm (SD_1 + SD_2)$
x dijumlahkan SD dijumlahkan	x dikurangi SD dijumlahkan

- Bila perhitungan dengan pembagian dan perkalian, dg kesalahan relatif.

Perkalian	Pembagian
Pengukuran 1 x Pengukuran 2 $(X_1 \pm SD_1) \times (X_2 \pm SD_2) = (X_1 \times X_2) \pm (SD_1 + SD_2)$	Pengukuran 1 ÷ Pengukuran 2 $(X_1 \pm SD_1) \div (X_2 \pm SD_2) = (X_1 \div X_2) \pm (SD_1 + SD_2)$
x dikalikan SD dijumlahkan	x dibagi SD dijumlahkan

CONTOH MENGHITUNG RAMBATAN KESALAHAN

BUKU HALAMAN 9

Contoh :

1. $(0,31 \pm 0,02) + (0,71 \pm 0,03) =$ **1. PENJUMLAHAN**
 $= (0,31 + 0,71) \pm (0,02 + 0,03)$
 $= (1,02 \pm 0,05)$

2. $(0,71 \pm 0,03) - (0,31 \pm 0,02) =$ **2. PENGURANGAN**
 $= (0,71 - 0,31) \pm (0,03 + 0,02)$
 $= (0,40 \pm 0,05)$

3. $(0,31 \pm 0,02) \times (0,71 \pm 0,03)$ **3. PERKALIAN**
 $= (0,31 \pm 6,45\%) \times (0,71 \pm 4,23\%)$
 $= (0,31 \times 0,71) \pm (6,45 + 4,23)\%$
 $= (0,2201 \pm 10,68\%)$
 $= (0,2201 \pm 0,0235) = (0,22 \pm 0,02)$

4. $\frac{(0,31 \pm 0,02)}{(0,71 \pm 0,03)} = \frac{(0,31 \pm 6,45\%)}{(0,71 \pm 4,23\%)}$ **4. PEMBAGIAN**
 $= \left[\frac{0,31}{0,71} \right] \pm (6,45 + 4,23)\%$
 $= (0,4366 \pm 10,68\%)$
 $= (0,4366 \pm 0,0466) = (0,44 \pm 0,05)$

MENGHITUNG SIMPANGAN, berdasar batas kepercayaan

Contoh :

Hasil rata-rata dari **10** pengukuran 56,06% dan deviasi standarnya 0,21%, maka simpangan dapat dihitung sebagai berikut :

$$\bar{X} = 56,06\% ; a = 0,21\% ; t_{(n=10)(90\%)} = 1,833$$

$$?x = \frac{t \times s}{n} = \frac{1,833 \times 0,21}{10} = 0,12$$

$$\text{Hasil pengukuran} = (56,06 \pm 0,12) \%$$

Tabel 2.5. Tabel harga t untuk harga n dan tingkat kepercayaan yang berbeda

Jumlah Pengukuran N	Tingkat Kebebasan n-1	Tingkat Kepercayaan		
		0,10 90%	0,05 95%	0,01 99%
2	1	6,314	12,706	63,657
3	2	2,920	4,303	9,925
4	3	2,353	3,182	5,841
5	4	2,320	2,776	4,604
6	5	2,015	2,571	4,032
7	6	1,943	2,447	3,707
8	7	1,895	2,365	3,499
9	8	1,800	2,306	3,355
10	9	1,833	2,262	3,250
11	10	1,812	2,228	3,169
12	11	1,796	2,201	3,106

UJI Q

Uji untuk menentukan apakah suatu nilai pengukuran layak digunakan atau tidak.

- bila **Q hitung > Q tabel**, maka harga atau data tersebut tidak digunakan,
- bila **Q hitung < Q tabel** maka data tersebut masih layak digunakan

data pengukuran **terbesar atau terkecil** adalah yang kemungkinan paling menyimpang atau paling tidak teliti, maka data tersebut dievaluasi dengan uji Q, apakah layak digunakan atau tidak.

RUMUS Q-hitung

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

X_n = nilai pengukuran terbesar

X_1 = nilai pengukuran terkecil

$N (n)$ = banyak kali pengukuran

nilai Q tabel

n	Q _{0,90}	Q _{0,96}	Q _{0,99}
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68
8	0,47	0,54	0,63
9	0,44	0,51	0,60
10	0,41	0,48	0,57

Contoh:

Kita mempunyai data sebagai berikut : 40,12 ; 40,15 ; 40,55, maka dapat dilakukan uji Q dengan cara sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Harga terbesar : } Q &= \frac{X_3 - X_2}{X_3 - X_1} = \frac{40,55 - 40,15}{40,55 - 40,12} \\ &= \frac{0,40}{0,43} = 0,93 \end{aligned}$$

karena $Q \text{ hitung} < Q \text{ tabel}$ jadi data terbesar yaitu 40,55 tidak perlu dibuang, $Q \text{ tabel } (90\%)(n-3) = 0,94$

**Buku halaman 12 - 13 adalah beberapa contoh
cara menghitung**

**Kerjakan latihan buku
halaman 15**

SOAL LATIHAN

Cara mengerjakan soal latihan no 1.

1. Hasil analisis kadar albumin (g/L) dari sampel darah manusia yang dilakukan oleh 5 laboratorium yang berbeda (A, B, C, D, E) dengan enam kali ulangan adalah sebagai berikut :

A.	42,5	41,6	42,1	41,9	41,1	42,2
B.	39,8	43,6	42,1	40,1	43,9	41,9
C.	43,5	42,8	43,8	43,1	42,7	43,4
D.	35,0	43,0	37,1	40,5	36,8	42,4
E.	42,2	41,6	42,0	41,8	42,6	39,0

dihitung standard deviasinya seperti pada buku halaman 6-7, atau lihat slide 3, contoh di slide berikutnya.

Kadar albumin dalam sampel darah manusia standar sebesar 42,0 g/l. Berikan komentar hasil analisis masing-masing laboratorium mengenai tingkat ketelitian dan ketepatan.

Tabel 2.1. Hasil pengukuran oleh empat analis

Analis	Hasil	Rata - rata
A	10,08; 10,11; 10,09; 10,10 ; 10,12	10,10 ± 0,02
B	9,88; 10,14; 10,02; 9,80; 10,21	10,01 ± 0,17
C	10,19; 9,79; 9,69; 10,05; 9,78	9,90 ± 0,21
D	10,04; 9,98; 10,02; 9,97; 10,04	10,01 ± 0,03

C mempunyai ketelitian yang rendah karena deviasinya besar yaitu 0,21, sedangkan ketepatannya juga rendah karena harga rata-rata hasil pengukuran 9,90 (jauh terhadap 10,00). Dan hasil pengukuran oleh D mempunyai ketelitian yang tinggi dan ketepatan yang tinggi pula, hal ini karena deviasinya cukup kecil yaitu 0,03 dan harga rata-rata hasil pengukuran sebesar 10,01 (dekat terhadap 10,00).

lalu bisa dianalisis seperti ini, atau dengan menganalisis RSD (relative standard deviation).

Pengukuran	Kadar Albumin laboratorium A	Rata-rata pengukuran	deviasi $ X_n - X $	deviasi rata-rata	deviasi ² $ X_n - X ^2$	SD
X1	42,5	$X = \frac{\text{jumlah pengukuran}}{n}$	$ X_1 - X $	$\frac{\text{jumlah deviasi}}{n}$	$ X_1 - X ^2$	$\sqrt{\frac{\text{jumlah deviasi}^2}{n-1}}$
X2	41,6		$ X_2 - X $		$ X_2 - X ^2$	
X3	42,1		$ X_3 - X $		$ X_3 - X ^2$	
X4	41,9		$ X_4 - X $		$ X_4 - X ^2$	
X5	41,1		$ X_5 - X $		$ X_5 - X ^2$	
X6	42,2		$ X_6 - X $		$ X_6 - X ^2$	
Xn			$ X_n - X $		$ X_n - X ^2$	
	Jumlah pengukuran				Jumlah deviasi	

misal pengukuran albumin lab A

selisih, selalu bernilai positif, maka diberi tanda angka mutlak, garis | depan belakang

Pengukuran	Kadar Albumin laboratorium A	Rata-rata pengukuran	deviasi $ X_n - \bar{X} $	deviasi rata-rata	deviasi ² $ X_n - \bar{X} ^2$	SD	Penulisan hasil
X1	42,5	41,9	0,6	0,3667	0,36	0,4939	41,9 ± 0,494
X2	41,6		0,3		0,09		
X3	42,1		0,2		0,04		
X4	41,9		0		0		
X5	41,1		0,8		0,64		
X6	42,2		0,3		0,09		
Xn			$ X_n - \bar{X} $		$ X_n - \bar{X} ^2$		
	251,4		2,2		1,22		

↗ **misal pengukuran albumin lab A**
↖ **selisih, selalu bernilai positif, maka diberi tanda angka mutlak, garis | depan belakang**

THE END

SAMPLE HANDLING

(PENANGANAN SAMPLE)

apt. Dian Purwita Sari, M.Biotech.

PRODI SARJANA FARMASI
STIKES NOTOKUSUMO YOGYAKARTA 2024

PENDAHULUAN

- **Sampel** adalah **cuplikan sedikit** dari suatu objek yang hendak diamati.
- Secara umum, sampel yang baik adalah yang dapat **mewakili karakteristik populasi** yang hendak diamati.
- Dalam bahasa pengukuran, artinya sampel harus valid, yaitu bisa mengukur sesuatu yang seharusnya diukur.
- Misal:
 1. Kalau yang ingin diukur adalah masyarakat Sunda sedangkan yang dijadikan sampel adalah hanya orang Banten saja, maka sampel tersebut tidak valid, karena tidak mengukur sesuatu yang seharusnya diukur (orang Sunda).
 2. Kalau yang ingin diukur adalah 1 batch produksi obat dari awal hingga akhir, maka jika sampel yang diambil hanya di bagian awal saja, maka sampel tidak mewakili keseluruhan proses.
- Tingkat kepercayaan terhadap data analisis jg sangat tergantung bagaimana suatu sampling dilakukan.

VALIDITAS SAMPEL

- Dipengaruhi oleh:

1. Akurasi atau ketepatan

Yaitu tingkat ketidakadaan “bias” (kekeliruan) dalam sample. Dengan kata lain makin sedikit tingkat kekeliruan yang ada dalam sampel, makin akurat sampel tersebut.

2. Presisi

Kriteria kedua sampel yang baik adalah memiliki tingkat presisi estimasi. Presisi mengacu pada persoalan sedekat mana estimasi kita dengan karakteristik populasi.

3. Ukuran sampel

Ukuran sampel atau jumlah sampel yang diambil menjadi persoalan yang penting manakala jenis penelitian yang akan dilakukan adalah penelitian yang menggunakan analisis **kuantitatif**.

Pada penelitian yang menggunakan analisis **kualitatif, ukuran sampel bukan menjadi nomor satu, karena yang dipentingkan adalah kekayaan informasi**. Walau jumlahnya sedikit tetapi jika kaya akan informasi, maka sampelnya lebih bermanfaat. Ada lagi beberapa faktor lain yang perlu memperoleh pertimbangan yaitu, derajat keseragaman, rencana analisis, biaya, waktu, dan tenaga yang tersedia.

TUJUAN ANALISIS KIMIA di bidang FARMASI

- Untuk **memeriksa mutu** atau komposisi dari suatu bahan/obat:
 - Bahan baku obat.
 - Campuran intermediet pada proses pembuatan obat.
 - Obat jadi.
 - Obat dalam masa simpan (retain sample).
- Dan memeriksa apakah hasilnya sesuai dengan spesifikasi bahan/obat yang baik.

PROSES ANALISIS

1. Sampling (pengambilan sampel),
2. Preservasi sampel (penyimpanan sampel),
3. Preparasi sampel (penyiapan sampel),
4. Pengujian / Analisis (pengukuran),
5. Interpretasi data (analisis data), dan
6. Pembuatan laporan analisis.

Kesalahan pada salah satu tahap pada proses analisis akan menyebabkan terjadinya kesalahan hasil analisis. Akibatnya akan dihasilkan data hasil analisis yang tidak valid.

1. SAMPLING

- Sampling : proses pengambilan cuplikan dari suatu kuantitas besar bahan.
- Sampel : suatu porsi kecil bahan yg benar-benar menggambarkan/ mewakili komposisi seluruh bahan tersebut.
- Sampling yang benar sangat penting karena keadaan bahan yang banyak hanya diwakili oleh sample yang sedikit.
- Metode sampling:
 1. Total sampling:
 - mengambil seluruh bahan sebagai sampel.
 - apabila ukuran bahan besar, maka kurang praktis, waktu uji/pengukuran lama, biaya besar.
 - biasanya dilakukan pada ukuran bahan sedikit.
 2. Berdasar probabilitas statistik
 - diambil jumlah cuplikan/sampel yang mewakili keseluruhan bahan.
 - secara matematis dan harus representatif sehingga bersifat terpercaya.

1. SAMPLING

- Berdasar prinsip representatif, metode sampling:
 1. Random sampling:
 - dilakukan terhadap bahan yang homogen.
 - sampel dapat diambil dari sisi mana saja, secara acak/random.
 2. Representative sampling
 - dilakukan pada bahan yang tidak homogen.
 - sisi pengambilan sampel harus menggambarkan keadaan tidak homogen, supaya kondisinya terwakili.
 - misal: dari setiap wadah, diambil cuplikan di bagian atas, tengah, bawah, samping kanan-kiri-depan-belakang, dsb.
 - misal: dari setiap proses, diambil cuplikan di fase awal, tengah, akhir.

1. SAMPLING



- Powder thief: <https://youtu.be/GBkjMwauEzE>
- Random sampling
- Representative sampling:
<https://www.youtube.com/watch?v=x43hYhP3XQM>
- Tablet press:
<https://www.youtube.com/watch?v=TbhO0q6E00Y>
- Rotary tablet: <https://youtu.be/4xggZRckfTE>
- https://youtube.com/shorts/Sa_QjMlICr8?feature=s
hare

2. PENYIMPANAN SAMPEL

- Penyimpanan sampel penting untuk menjaga keadaan sampel tidak rusak hingga saatnya dilakukan uji/analisa.
- Jika sampel rusak selama penyimpanan, maka hasil analisa dapat menjadi bias/salah, tidak menggambarkan keadaan bahan asalnya.

PENANDAAN WADAH SAMPEL	
PENANDAAN WADAH SAMPEL	
NAMA PERUSAHAAN	Tanggal Diterima : Tanggal Daluwarsa : No. Bets Pemasok :
CONTOH BAHAN	:
KODE PRODUK	:
NO. KONTROL	:
NO. WADAH	: DARI WADAH
SAMPEL DIAMBIL OLEH	: TGL :
PENGUJIAN YANG HARUS DILAKSANAKAN :	
	KIMIA <input type="checkbox"/>
	MIKROBIOLOGI <input type="checkbox"/>



3. PREPARASI SAMPEL

- Teknik preparasi sampel adalah bagian dari proses analisis yang sangat penting. Mengapa? ??
- Karena teknik preparasi sampel adalah proses yang harus dilakukan untuk menyiapkan sampel sehingga siap untuk dianalisis menggunakan instrumentasi yang sesuai.
- Misal:
 1. Memisahkan analit dari matriks sampel yang sangat kompleks,
 2. Memekatkan analit sehingga diperoleh analit dengan konsentrasi yang lebih tinggi dari semula. Jika kadar analit sangat kecil, instrumen/metode analisis mungkin tidak dapat mendeteksi, maka perlu dipekatkan.
 3. Mengubah analit menjadi senyawa lain yang dapat dianalisis dengan instrumen yang tersedia.

3. PREPARASI SAMPEL

Perlakuan sampel lainnya:

1. Grinding sampel padat

- Misal tablet/kaplet dijadikan serbuk.
- Alat misal: Ball Mill terbuat dari baja (sampel yg sangat keras, dan rapuh); Diamond mortar terbuat dari porselin (sampel yang brittle/lunak).

2. Pengeringan sampel

- Sampel biologi : oven pada suhu $\sim 100^\circ$, catat berat sampel yg hilang.
- Sampel yg sensitiv panas: alat vakum desikator dan freeze drying \rightarrow dibekukan lalu dikeringkan dalam keadaan beku (kondisi vakum).

3. Leaching (melepaskan), ekstraksi (mengambil) komponen dari sampel padat

- Leaching: mengambil satu atau lebih komponen sampel dalam bentuk larutan melalui reaksi kimia dari sampel padat. Larutan tsb kemudian dipisahkan dari fase padat melalui penyaringan.
- Leaching senyawa logam yg larut dari tanah \rightarrow dilarutkan dengan : air , asam encer, larutan buffer larutan berair dari zat pengomplek logam organik.
- Ekstraksi senyawa organik yg larut dari matrik yg tak larut (plastik atau karet) \rightarrow menggojok sampel dg pelarut dan menyaring, atau refluks sampel dg pelarut panas, atau ekstraksi dg soxhlet.

4. Penyaringan

- Untuk memisahkan partikel padat tersuspensi (suspended solid), karena dapat mengganggu analisa (memecahkan sinar dalam larutan pada spektrometri, atau menyumbat nebulizer pada AAS)

4. UJI / ANALISIS / PENGUKURAN

- Metode analisa dipilih sesuai dengan tujuan analisa serta pretreatment (preparasi) sampel yang dilakukan.
- Pertimbangan pemilihan metode analisis, antara lain:
 - Akurasi, presisi, reliability
 - Waktu yang diperlukan untuk melakukan analisa dengan metode tersebut
 - Jumlah sampel yang diperlukan
 - Tahap preparasi apa saja yang diperlukan
 - Cost/biaya pengujian/analisis yang diperlukan
- Proses dan tahapan analisa harus dilakukan dengan seksama dan cermat.

5. INTEPRETASI DATA ANALISIS

- Meliputi proses olah data, dan intepretasi data.
- Contohnya (antara lain seperti yang telah dipelajari kemarin):
 - melakukan perhitungan secara cermat
 - menguji kelayakan data
 - mengukur beberapa parameter statistik
 - mengintepretasikan akurasi dan ketelitian
 - menyajikan hasil data (dalam bentuk angka, grafik, tabel, dsb)
 - mengintepretasikan hasil dengan standard spesifikasi mutu.

6. LAPORAN ANALISIS

CONTOH SERTIFIKAT ANALISIS (CoA / Certificate of Analysis)



XI'AN GEEKEE BIOTECH CO.,LTD

Address: No.6 Dengqiao Industrial Park,Sanyuan,Xi'an,China

Tel:+86-29-61859685

Email: sales@geekeebio.com

www.geekeebio.com

http://geekee.en.alibaba.com/

Certificate of Analysis

Molecular Formula: C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₈			
Molecular Weight: 480.9			
Cas No.: 64-75-5			
Shelf life: 2 Years from date of Manufacture stored in original container.			
Storage: store in a cool dry place in well closed/sealed containers. Protect from light.			
Product Name	Tetracycline	Batch Number	GK160420
Manufacturing Date	Apr. 20 th 2016	Expiry date	Apr 19 th 2018
TESTS		STANDARD	RESULT
Characters		Yellow crystalline powder	Conforms
		Soluble in water, slightly soluble in Ethanol (96 percent), practically insoluble in acetone	Conforms
Identification	A: TCL identification: Conforms B: TO about 2mg add 5ml of sulphuric acid, add the solution to 2.5ml of water C: Reaction of chlorides		
Acidity (PH)	1.8 ~ 2.8		2.5
Specific optical rotation	-240° ~ -255°		248°
Loss on drying	≤ 2.0 %		≤ 2.0 %
Heavy metals	≤ 50ppm		≤ 50ppm
Sulphated ash	≤ 0.5 %		≤ 0.5 %
4-Epitetracycline	≤ 3.0 %		≤ 2.2 %
4-Epianhydrotetracycline	≤ 0.5 %		≤ 0.03 %
Anhydrotetracycline	≤ 0.5 %		≤ 0.13 %
2-Acetyl-2-decarbonyltetracycline	≤ 1.5 %		≤ 0.73%
Assay	95.0% ~ 102.0%		98.5%
Acetone (G.C.)	≤ 100 ppm		63ppm
N-butanol (G.C.)	≤ 3000 ppm		1444ppm
TAMC total aerobic microbial count	≤ 1000cfu/ g		100cfu/g
TYMC total combined yeasts and molds count	≤ 100cfu/ g		10cfu/g
E. coli	Absence		Conforms
Conclusion		Confirm with the standard.	
QC MANAGER: 王军利		INSPECTOR: 刘召	
		ANALYST: 李博	

Hasil

Standard mutu

Jenis test/uji/pemeriksaan

Obat

Uji kualitatif

Uji kuantitatif

Uji mikrobiologi



THE END

[Pertemuan ke-5 – KIMIA ANALISIS]

Titration Permanganometry

Desy Ayu Irma P., S.Si., M.Pharm.Sci.

Titration Permanganometry

- Titration permanganometry is the determination of the concentration of a substance based on the result of oxidation with potassium permanganate KMnO_4 .
- Titration permanganometry is one of the redox titrations.
- The method of permanganometry is based on the oxidation reaction of the ion permanganate.
- Oxidation can proceed in **acidic, neutral and alkaline conditions.**

TITRASI REDOKS



Initial reading.



Placing the flask with sample.



Adding titrant...



... to the sample.



One final squirt.

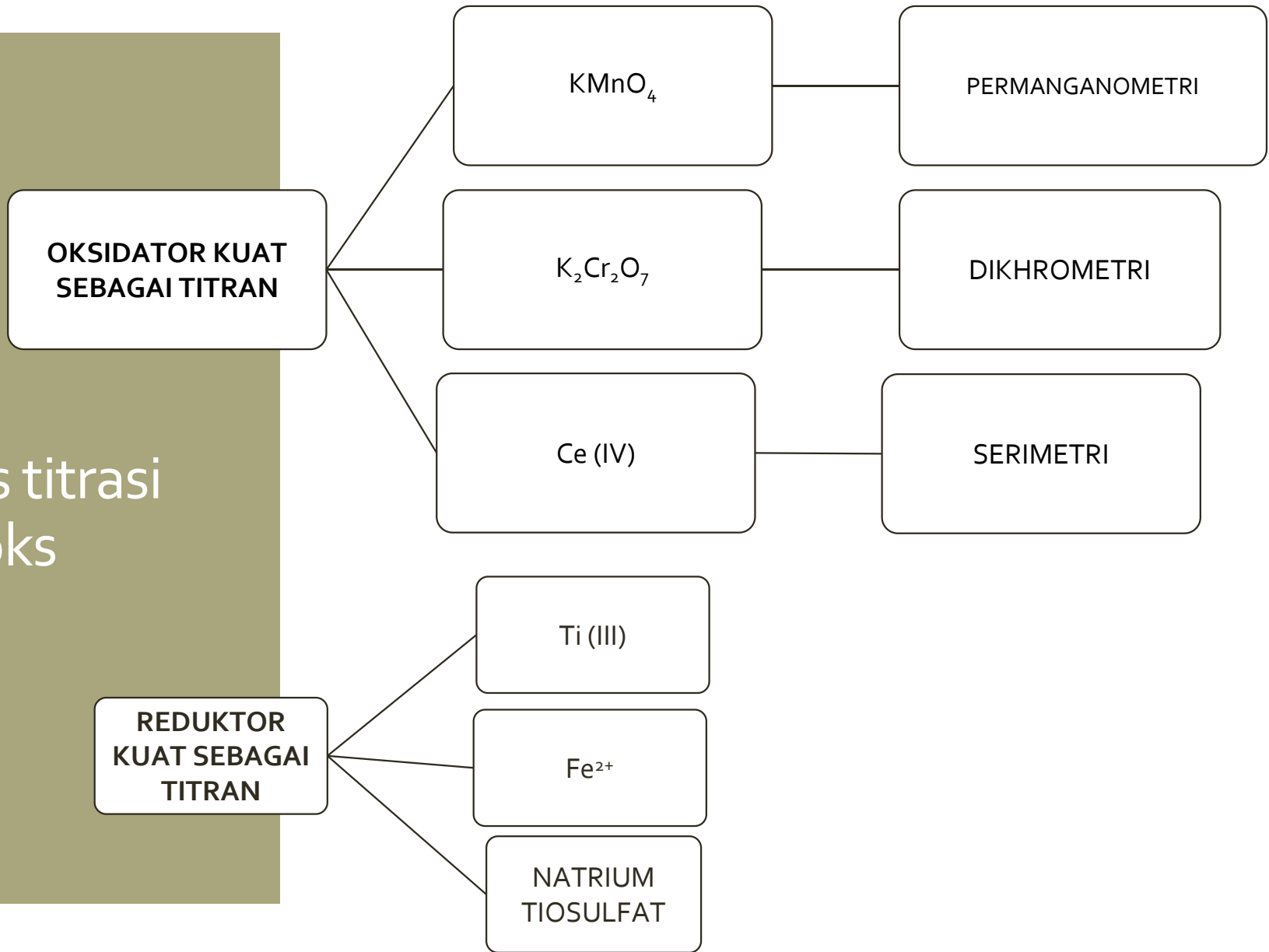


Slightly pink - the end point.



Final reading.

Jenis titrasi redoks



PRINSIP PERMANGA NOMETRI

- Prinsip titrasi permanganometri adalah reaksi oksidasi reduksi pada suasana asam yang melibatkan elektron dengan jumlah tertentu, dibutuhkan suasana asam (H_2SO_4) untuk mencapai tingkat oksidasi dari KMnO_4 yang paling tinggi dan bilangan oksidasi +7 menjadi +2.

a. Dalam larutan asam $[\text{H}^+] \text{ } 0,1 \text{ N}$



b. Larutan netral/ sedikit basa pH 4-10



c. Larutan sangat basa $[\text{OH}^-] \text{ } 0,1 \text{ N}$



SYARAT / KONDISI TITRASI

- Pada proses titrasi tidak dibutuhkan indikator lain, kecuali jika kadar analinit memiliki konsentrasi yang sangat kecil.
 - Karena KMnO_4 sudah mampu memberikan perubahan warna saat titik akhir titrasi yang ditandai dengan terbentuknya warna merah muda.
 - Sifat dari KMnO_4 ini dikenal sebagai autoindikator.
- Disimpan pada suhu rendah dan dijauhkan dari cahaya*
- Titrasi dilakukan pada suhu 60°C*
- Digunakan asam sulfat pada titrasi sebagai pengkondisi asam*

PROSEDUR KERJA PERMANGA NOMETRI

- Titrasi permanganometri dilakukan dengan bantuan pemanasan (70°C) untuk mempercepat reaksi.
- Pada awal reaksi titrasi, warna merah mantap untuk beberapa saat yang menandakan reaksi berlangsung lambat.
- Pada pembuatan titran selanjutnya, warna merah hilang makin cepat karena ion mangan (II) yang terjadi berfungsi sebagai katalis untuk mempercepat reaksi
- Selanjutnya titran dapat ditambahkan lebih cepat sampai titik akhir titrasi tercapai yaitu sampai pada tetesan dimana warna merah menjadi warna merah jambu.

- Meskipun KMnO_4 dapat diperoleh dalam keadaan murni, tetapi larutan titernya tidak dapat dibuat langsung dengan menimbang seksama.
- Ini disebabkan waktu dilarutkan dalam air, ia akan bereaksi dengan pengotoran yang mungkin ada dalam air atau pada dinding wadah.
- Karena itu mula-mula dibuat larutan kira-kira sama dengan yang kemudian dibakukan, misalnya dengan menggunakan natrium oksalat.
- Larutan permanganate yang akan disimpan dibuat dengan pemanasan kemudian disaring dengan glasswool, krus atau penyaring asbes.
- Bila larutan ini akan dipakai hanya untuk hari itu saja, maka pemanasan ini tidak perlu..

Sifat-sifat Kalium Permanganat :

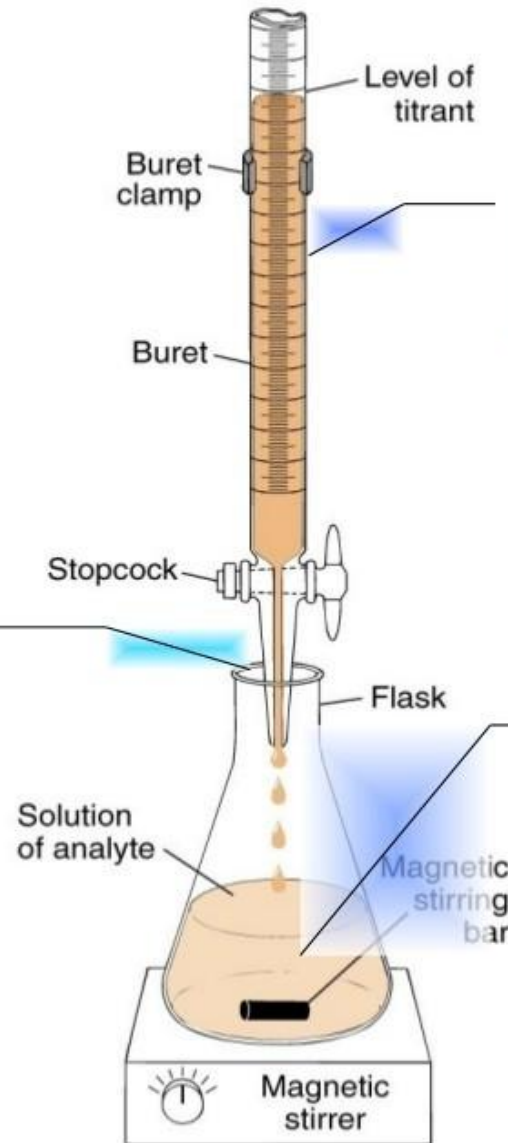
- Kalium permanganat telah banyak dipergunakan sebagai agen pengoksidasi selama lebih dari 100 tahun.
- Reagen ini dapat diperoleh dengan mudah, tidak mahal, dan tidak membutuhkan indikator kecuali untuk larutan yang amat encer.
- Satu tetes 0,1 N permanganat memberikan warna merah muda yang jelas pada volume dari larutan yang biasa dipergunakan dalam sebuah titrasi.
- Warna ini dipergunakan untuk mengidentifikasi kelebihan reagen tersebut.
- Permanganat menjadi beragam reaksi kimia, karena mangan dapat hadir dalam kondisi-kondisi oksidasi +2, +3, +4, +6 dan +7
- Reaksi yang paling umum ditemukan dalam laboratorium adalah reaksi yang terjadi dalam larutan-larutan yang bersifat amat asam 0,1 N atau lebih besar.

Standarisasi Kalium Permanganat



- Kalium permanganat tidak dapat digunakan sebagai standar primer karena tidak stabil
- Ammonium besi(II) sulfat, Natrium oksalat dan asam oksalat digunakan sebagai standar primer untuk menstandarisasi kalium permanganat
- Permanganat ditempatkan dalam buret, sedangkan standar primer dalam labu erlenmeyer (untuk titrasi)

Rangkaian peralatan titrasi permanganat



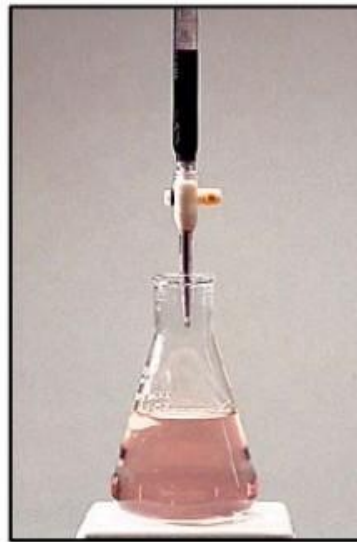
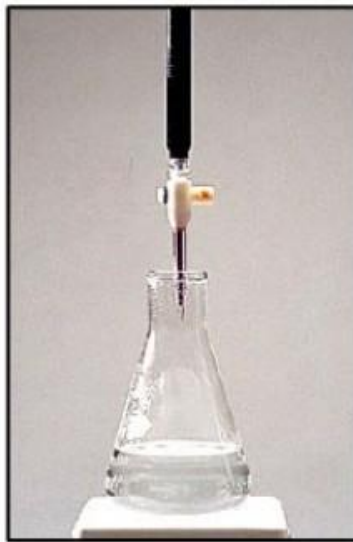
Permanganat dalam buret coklat

Tidak perlu indikator

Larutan standar primer dalam erlenmeyer

Titik Akhir

- Permanganat berwarna ungu, sedangkan produknya tidak berwarna → tidak diperlukan indikator dalam titrasinya.

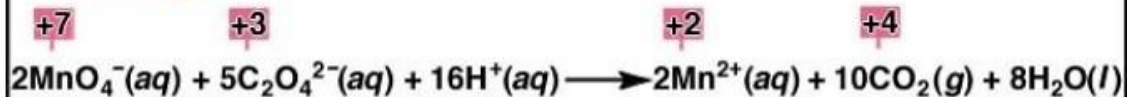


One final squirt.



Slightly pink - the end point.

Net ionic equation:



Titrasi yang umum menggunakan permanganat sebagai oksidator

Agen pereduksi	Reaksi redoks	Titik akhir, (KMnO ₄ dalam buret)
Larutan asam oksalat H ₂ C ₂ O ₄	$2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Colourless to a faint pink
Ammonium besi(II) sulfat (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Colourless to faint pink
Hidrogen peroxide, H ₂ O ₂	$2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Colourless to faint pink

Sumber-sumber kesalahan pada titrasi permanganometri, antara lain:

- a. Larutan pentiter KMnO_4 pada buret.
Apabila percobaan dilakukan dalam waktu yang lama, larutan KMnO_4 pada buret yang terkena sinar akan terurai menjadi MnO_2 sehingga pada titik akhir titrasi akan diperoleh pembentukan presipitat coklat yang seharusnya adalah larutan yang berwarna merah rosa.
- b. Pemberian KMnO_4 yang terlalu cepat pada larutan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ yang telah ditambahkan H_2SO_4 dan telah dipanaskan cenderung menyebabkan reaksi antara MnO_4^- dengan Mn^{2+} .
- c. Penambahan KMnO_4 yang terlalu lambat pada larutan seperti $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ yang telah ditambahkan asam sulfat dan telah dipanaskan mungkin akan terjadi kehilangan oksalat karena membentuk peroksida yang kemudian terurai menjadi air.



Latihan Soal

1. A 20 mL solution of 0.0512 M oxalic acid was used to standardise an unknown solution of potassium permanganate. An average of 21.24 mL of permanganate was required. Calculate the concentration of the potassium permanganate solution.
2. Calcium Oxalate was precipitated from 1.00 mL blood by the addition of Sodium Oxalate so the Ca^{2+} concentration in the blood could be determined. This precipitate was dissolved in a sulfuric acid solution, which then required 2.05 mL of 4.88×10^{-4} M KMnO_4 to reach the endpoint via the reaction.
 - a) Calculate the moles of Ca^{2+} .
 - b) Calculate the Ca^{2+} concentration in blood.

**PENENTUAN JENIS TANIN SECARA KUALITATIF DAN PENETAPAN KADAR TANIN
DARI KULIT BUAH RAMBUTAN (*Nephelium lappaceum* L.) SECARA
PERMANGANOMETRI**

Tirtawijaya Desinta
Fakultas Farmasi
desintatirtawijaya@yahoo.co.id

Abstrak: Kulit Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) merupakan salah satu limbah tanaman buah yang belum dimanfaatkan secara maksimal namun berpotensi sebagai pengobatan alternatif. Khasiat rambutan yang baik untuk kesehatan tidak lepas dari kandungan kimia didalamnya. Kulit Rambutan telah dilaporkan mengandung senyawa golongan tanin. Tanin adalah senyawa alami dengan berat molekul 1000-5000, dengan beberapa gugus hidroksi fenol bebas (1-2 tiap 100 bobot molekul unit), yang secara umum digunakan sebagai astringent, saluran pencernaan, antivirus, antioksidan, menghambat pertumbuhan tumor. Pada penelitian ini dilakukan penentuan jenis tanin dan penetapan kadar tanin total pada kulit buah Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.). Penentuan kadar tanin total pada kulit buah Rambutan dilakukan dengan menggunakan metode permanganometri. Dari hasil penentuan kualitatifnya, kulit buah rambutan mengandung tanin yang termasuk jenis tanin terhirolisis. Dari hasil penentuan kadar, menunjukkan kadar tanin total pada kulit buah rambutan sebesar 23,25% secara permanganometri.

Kata kunci : Tanin, Rambutan, Kalium Permanganat, Permanganometri.

A. PENDAHULUAN

Penetapan Kadar Tanin Ekstrak Daun Pagoda (*Clerodendrum Paniculantum*) Dengan Metode Spektrofotometri Visible Dan Titrasi Permanganometri

Elly Mulyani^{a,1*}, Herlina^{a,2}, Kurnia Suci^{a,3}

^aD3 Farmasi, Sekolah Tinggi Ilmu Kesehatan (STIKES) Al Fatah. Jl. Indra Giri gang 3 serangkai, Padang Harapan, Bengkulu, Indonesia.

¹mulyanielly17@gmail.com*

*korespondensi penulis

INFO ARTIKEL

Diterima :
31-12-2021
Direvisi :
04-01-2022
Disetujui :
04-01-2022

Kata kunci:

*Clerodendrum
paniculantum*;
Tanin;
Spektrofotometri Visibel;

ABSTRAK

Indonesia merupakan negara yang memiliki beraneka ragam tanaman obat yang salah satunya adalah tanaman pagoda (*Clerodendrum paniculantum*). Daun Pagoda (*Clerodendrum paniculantum*) mengandung senyawa flavanoid, terpenoid, tanin, alkaloid, sterol dan glikosida. Uji identifikasi tanin dari ekstrak daun pagoda penelitian (Hafiz dkk, 2016) dan (Fitriana, 2018) menjelaskan bahwa daun pagoda positif mengandung senyawa tanin yang belum diketahui kadarnya. Oleh karena itu, peneliti melakukan penetapan kadar tanin pada daun pagoda (*Clerodendrum paniculantum*). Daun pagoda yang telah dikeringkan di estraksi secara maserasi dengan menggunakan pelarut etanol 96% kemudian dilakukan uji kualitatif dan kuantitatif. Uji kualitatif menggunakan preaksi warna FeCl₃ 1% dan uji kuantitatif menggunakan dua metode yaitu Spektrofotometri Visibel dan titrasi permanganometri. Hasil dari kualitatif

Penetapan kadar tanin secara permanganometri

I. Pembuatan larutan pereaksi larutan indigocarmin

Sebanyak 6 gram indigocarmin dilarutkan kedalam 500 ml aquadest dan dipanaskan. Setelah dingin ditambah aquadest sampai satu liter lalu disaring (Sulastri, 2009).

II. Pembuatan larutan KMnO_4

Ditimbang KMnO_4 3,2 gram kemudian dilarutkan I liter aquadest. Didihkan selama 10-15 menit, kemudian di simpan selama satu malam. Setelah disaring dan diencerkan I liter aquadest larutan KMnO_4 standar perlu distandarisasi sebelum dipakai (Sulastri, 2009).

III. Standarisasi larutan KMnO_4 0,1N

Ditimbang 0,63 gram kristal asam oksalat, dilarutkan dalam 100 ml aquadest. Ambil 25 ml larutan asam oksalat, ditambahkan 5 ml $\text{H}_2\text{SO}_4\text{P}$, panaskan sampai 70°C . Selanjutnya dalam keadaan panas dititrasi menggunakan kalium Permanganat (KMnO_4) standar sampai warna ungu dan tetesan larutan permanganat tidak hilang, catat volume titrasi.



$$\text{KMnO}_4 = \frac{w(\text{mg}) \times 2 \times 25 / 100}{v(\text{ml})} \dots\dots(I)$$

Keterangan:

W : Berat asam oksalat yang ditimbang (mg)

BM : Berat molekul kristal asam oksalat (126)

V : Volume titrasi

IV. Penetapan Kadar Tanin dengan metode Permanganometri

Timbang 1,5 gr ekstrak etanol daun pagoda, masukan kedalam gelas piala 100 ml dan ditambahkan aquadest 50 ml. Panaskan pada suhu $40-60^\circ\text{C}$ selama 30 menit. Setelah dingin larutan disaring kedalam labu ukur 250 ml, lalu ditambah aquadest hingga tanda batas. Ambil 25 ml larutan tersebut, masukan kedalam erlemeyer dan ditambahkan 20 ml larutan *Indigocarmin*. Titrasi menggunakan larutan KMnO_4 0,1 N, titik akhir ditunjukkan dengan larutan berwarna menjadi kuning keemasan, pengujian dilakukan sebanyak tiga kali. Penetapan blangko dilakukan dengan cara memipet 20 ml larutan *indigocarmin* kedalam erlemeyer dan tambahkan aquadest. Titrasi dengan larutan KMnO_4 0,1 N, titik akhir ditunjukkan dengan larutan berwarna kuning keemasan (Sulastri, 2009).

TITRIMETRI

DESY AYU IRMA P., S.SI., M.PHARM.SCI.

Review dahulu materi

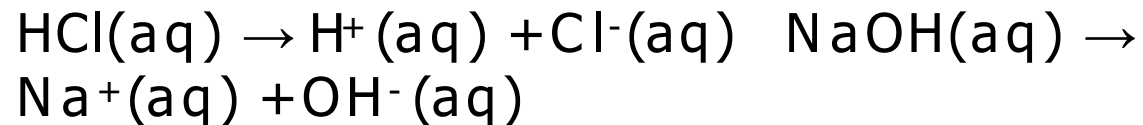
□ Konsep Asam –Basa, Teori Asam- Basa

1. Teori Asam Basa Arrhenius

Asam ialah zat yang dapat menghasilkan ion $[H^+]$ di dalam larutan.

Basa ialah zat yang dapat menghasilkan ion $[OH^-]$ di dalam larutan.

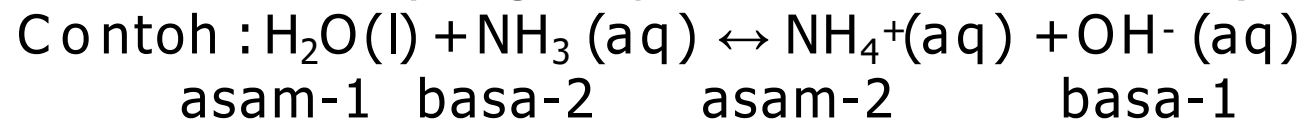
Contoh :



2. Teori Asam Basa Bronsted Lowry

Asam ialah zat yang dapat memberikan ion $[H^+]$ (donor proton).

Basa ialah zat yang dapat menerima ion $[H^+]$ (akseptor proton)



H_2O dengan OH^- merupakan pasangan asam-basa konjugasi

3. Asam – Basa Lewis

Asam : akseptor pasangan elektron bebas Basa
: donor pasangan elektron bebas

Contoh :

Asam : H^+ , B_2H_6 , BF_3 , AlF_3

Basa : Cl^- , F^- , Br^- dan I^- , ammonia, ion hidroksida, molekul air, senyawa yang mengandung N, O, atau S, senyawa golongan eter, ketone.

SIFAT ASAM dan BASA??

Asam Kuat

- Derajat ionisasi (α) 1
- Tetapan kesetimbangan asam (K_a) tinggi
- Contoh : HCl , H_2SO_4 , HNO_3

Asam Lemah

- Derajat ionisasi (α) mendekati 0
- Tetapan kesetimbangan asam (K_a) rendah
- Contoh senyawa : HCOOH , CH_3COOH , HF , H_2S , HCN

Basa Kuat

Basa kuat yaitu senyawa basa yang dalam larutannya terion seluruhnya menjadi ion-ionnya.

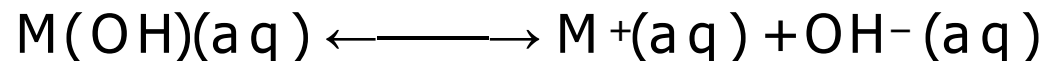
Contoh : NaOH, KOH, Mg(OH)₂

Secara umum, ionisasi basa kuat dirumuskan sebagai berikut:



Basa Lemah

- Basa lemah yaitu senyawa basa yang dalam larutannya hanya sedikit terionisasi menjadi ion-ionnya.
- Secara umum, ionisasi basa lemah valensi satu dapat dirumuskan sebagai berikut:



“TITRASI”

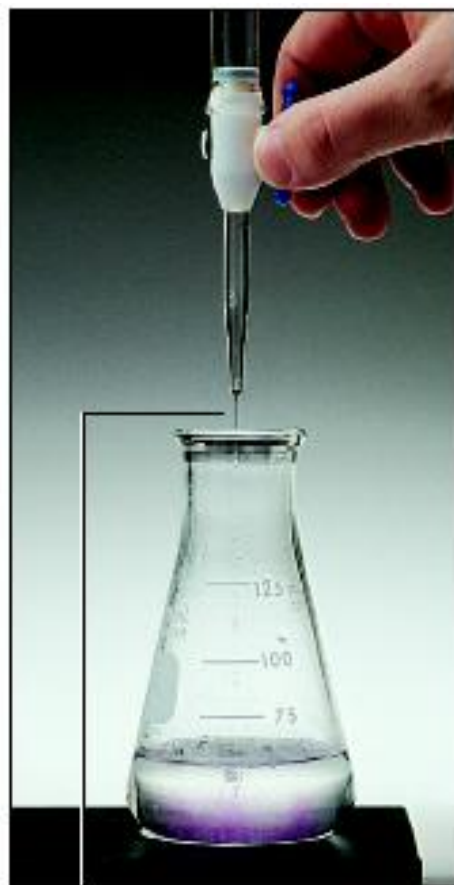
PENGERTIAN

“Titration adalah suatu metode penentuan **kadar** (konsentrasi) suatu **larutan** dengan larutan lain yang telah diketahui konsentrasinya”

Flask containing aqueous solution of sample being analyzed



(a) 50-mL buret containing aqueous NaOH of accurately known concentration



(b) A solution of NaOH is added slowly to the sample being analyzed. The sample is mixed.



(c) When the amount of NaOH added from the buret exactly equals the amount of H^+ supplied by the acid being analyzed, the dye (indicator) changes color.

LARUTAN STANDAR

“adalah larutan yang disiapkan dengan cara menimbang secara akurat suatu zat yang memiliki kemurnian tinggi dan melarutkannya dengan sejumlah tertentu pelarut dalam labu ukur”

“SYARAT STANDAR PRIMER”

Tingkat kemurnian tinggi (100%)

stabil

Massa Molar Besar

Mudah diperoleh

Memenuhi Teknik Titrasi

LARUTAN STANDAR SEKUNDER

“Adalah larutan dengan konsentrasi tertentu yang telah distandarisasi dengan larutan standar primer, dan dijadikan sebagai larutan untuk menentukan konsentrasi larutan yang lain.”

Contoh : NaOH

NaOH tidak bisa dipakai sebagai larutan standart primer disebabkan sifatnya yang higroskopis. Jadi NaOH menyerap uap air dari lingkungan disekitarnya

SYARAT TITRASI

- Reaksi kimia antar analit dan titrant diketahui dengan pasti
- Reaksi harus berjalan dengan cepat
- Harus ada sesuatu yang bisa menandakan atau mengindikasikan bahwa reaksi antara analit dengan titrant sudah equivalent secara stoikiometri, baik itu dengan perubahan warna, perubahan arus listrik, perubahan pH, dengan penambahan indicator atau apapun yang bisa digunakan untuk mengamati perubahan tersebut.
- ❑ Tidak ada hal lain yang mengganggu reaksi antara analit dengan titrant
- ❑ Reaksi antara analit dengan titrant harus memiliki kesetimbangan jauh kearah kanan (artinya kesetimbangannya mengarah kearah pembentukan produk) hal ini untuk memastikan secara kuantitatif reaksi bisa dihitung, dan memastikan titik akhir titrasi bisa diamati.

titik equivalent

Titik dimana titrasi mencapai setara secara stoikiometris

titik akhir titrasi

titik dimana proses titrasi diakhiri disebut sebagai, ditandai dengan indicator sehingga mudah dilihat secara manual.

Jarak antara titik equivalent dan titik akhir titrasi tidak boleh terlalu jauh sehingga akan mempengaruhi hasil akhir titrasi.

TITIK EKIVALEN

“Adalah keadaan dimana konsentrasi titran tepat sama secara stoikiometri dengan analit.”

Menemukan titik equivalen adalah **tujuan akhir titrasi.**

Contoh : jika kita mempunyai senyawa basa yang mengandung $0,250 \text{ mol OH}^-$, kemudian dititrasi dengan H^+ , titik equivalen tercapai ketika $0,250 \text{ mol H}^+$ ditambahkan.

TITIK AKHIR TITRASI

Titik akhir titrasi tercapai ketika titik equivalen telah terlewati.

Biasanya terjadi setelah terdapat sedikit titran yang tidak lagi bereaksi (berlebih).

Pada sebagian besar kasus, perbedaan antara titik akhir titrasi dan titik equivalen tidak signifikan dan dapat diabaikan.

JENIS TITRASI



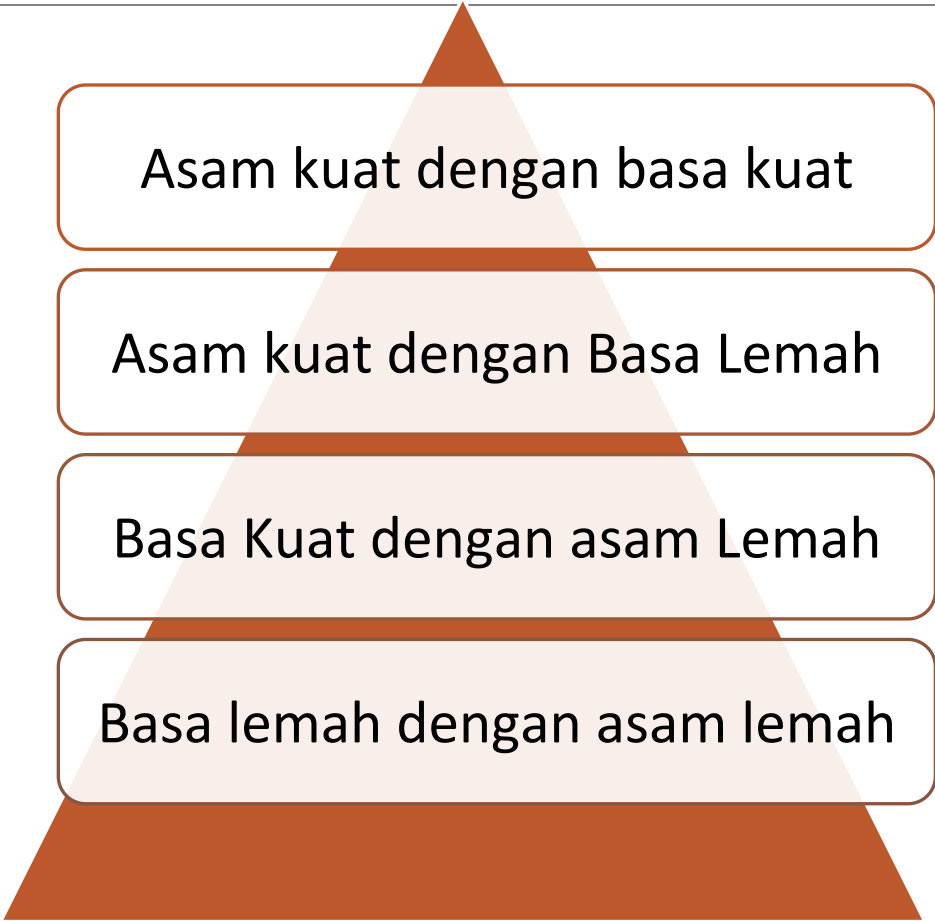
SOAL LATIHAN MENENTUKAN KADAR

Larutan cuka yang dijual dipasaran memiliki label 5% berat, berat jenisnya 1,02 g/cc. Untuk mengetahui kadar yang sebenarnya, kemudian dilakukan analisis sebagai berikut: 25 ml sampel di encerkan hingga volume 100 ml, kemudian diambil 25 ml dan dititrasi dengan NaOH 0,12 M. Titik ekuivalen tercapai saat penambahan 10 ml. Hitung kadar cuka yang sebenarnya!

TITRASI ASIDI-ALKALIMETRI

Asidimetri ialah cara untuk menentukan kadar larutan basa dengan zat baku asam.

Alkalimetri ialah cara untuk menentukan kadar larutan asam menggunakan zat baku basa.



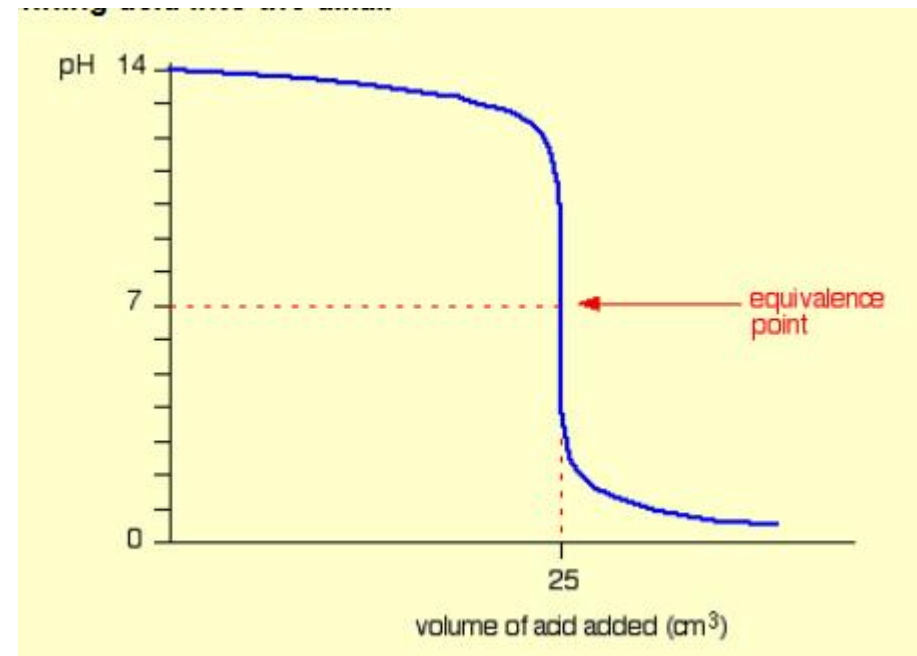
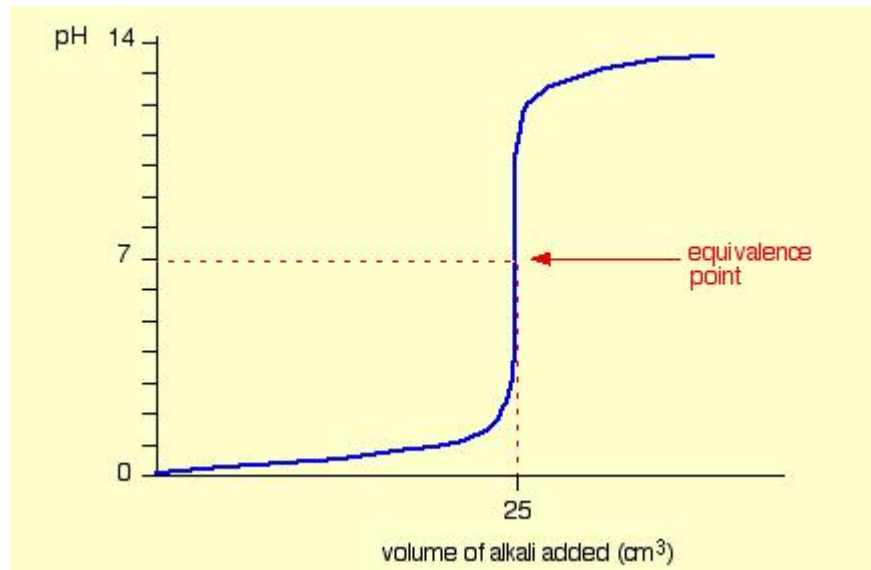
Asam kuat dengan basa kuat

Asam kuat dengan Basa Lemah

Basa Kuat dengan asam Lemah

Basa lemah dengan asam lemah

TITRASI ASAM KUAT-BASA KUAT



TITRASI ASAM KUAT-BASA KUAT

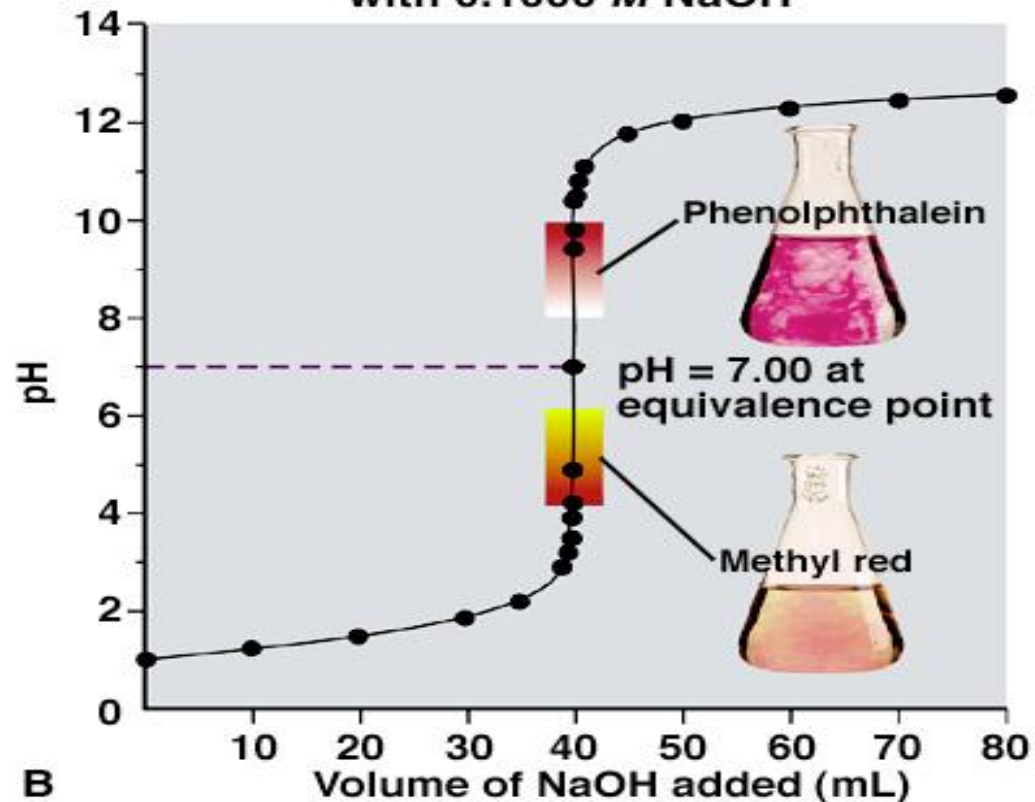
Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Strong Acid-Base Titration Curve

Volume of NaOH added (mL)	pH
00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.40
40.05	9.80
40.10	10.40
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

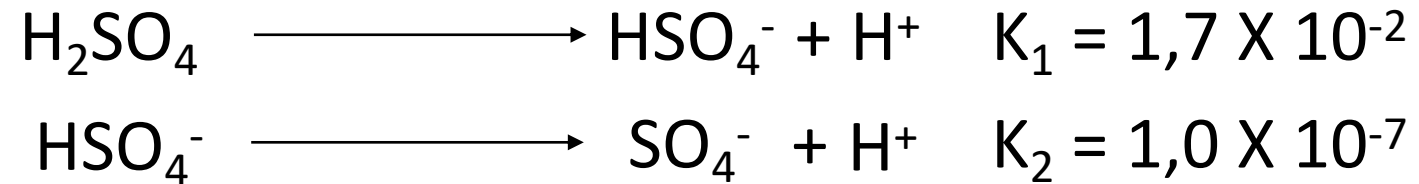
A

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl with 0.1000 M NaOH



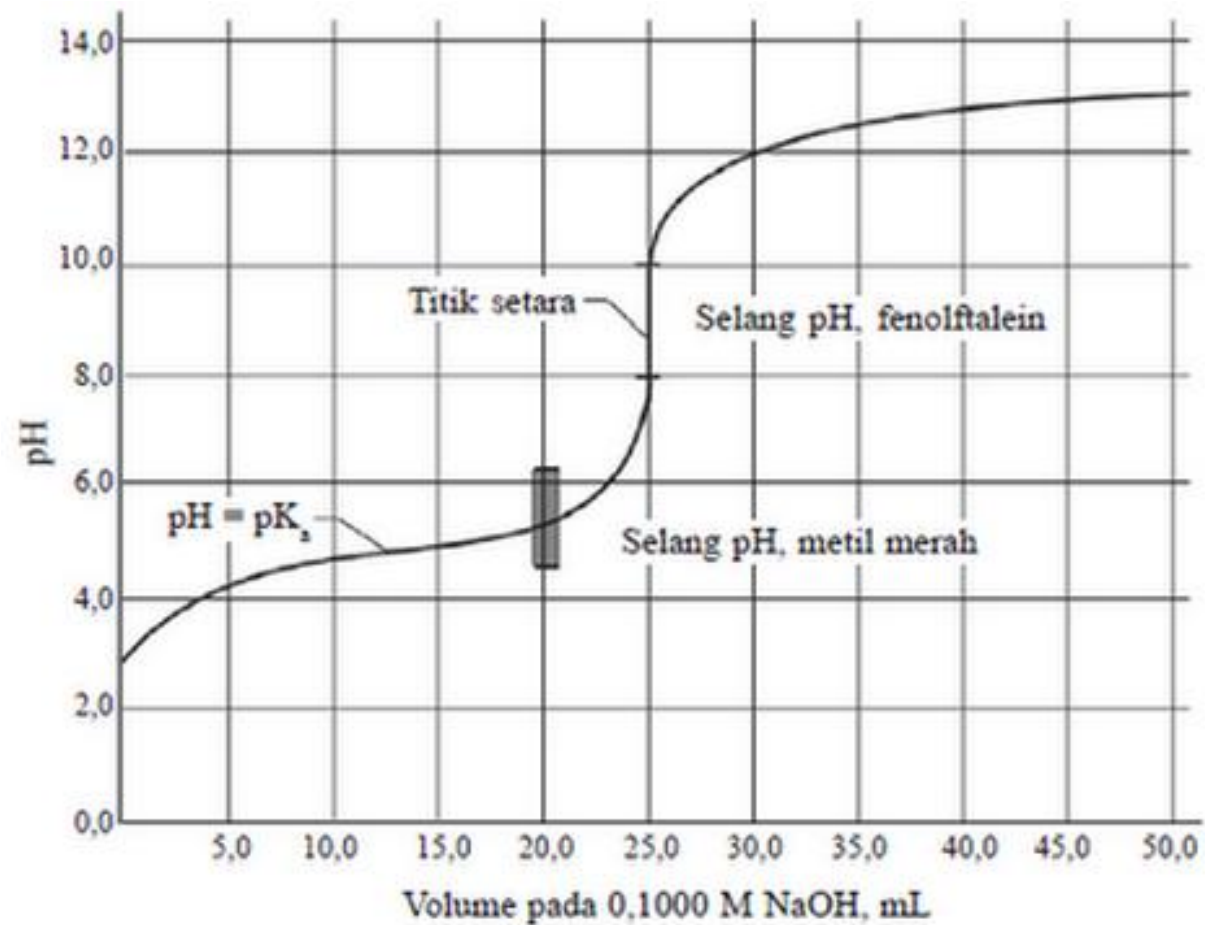
B

TITRASI ASAM POLIPROTIK DENGAN BASA KUAT

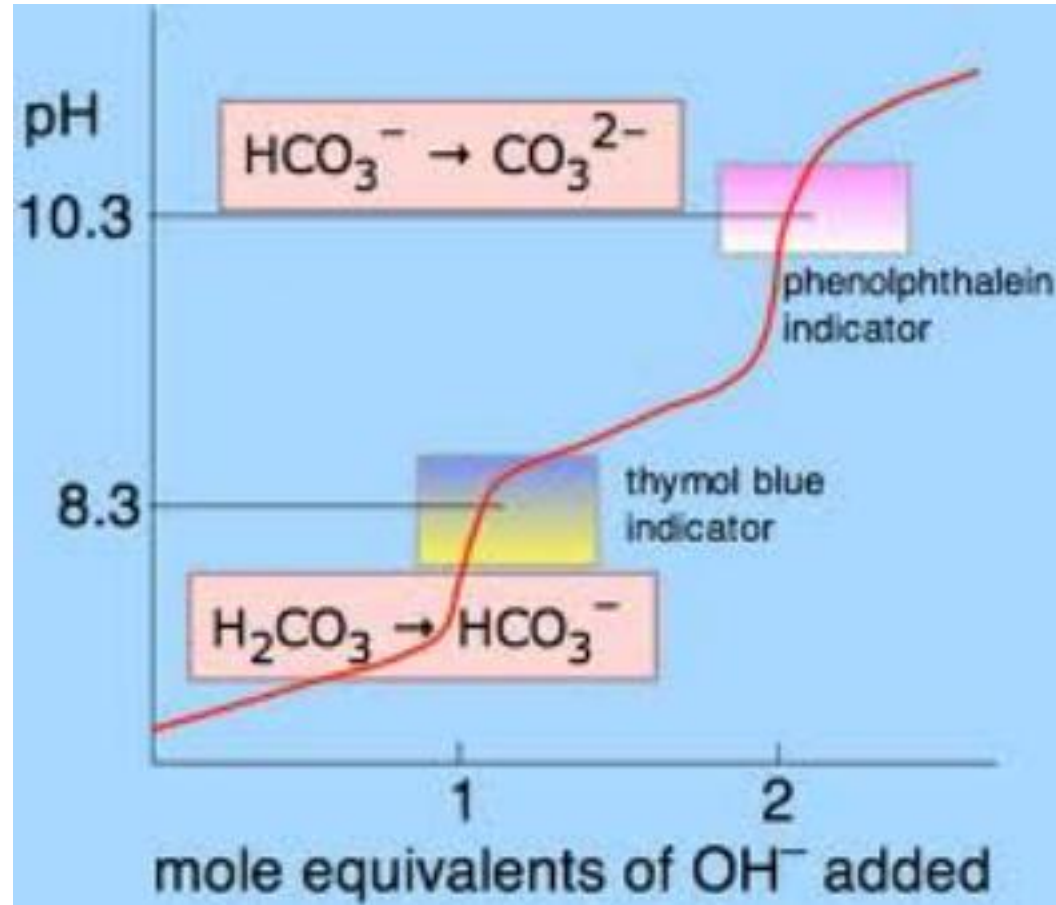


Bagaimana bentuk kurva Titrasinya? Ada berapa titik ekuivalen...?

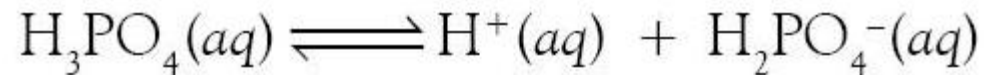
TITRASI ASAM POLIPROTIK DENGAN BASA KUAT



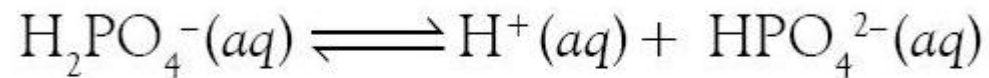
TITRASI ASAM POLIPROTIK DENGAN BASA KUAT



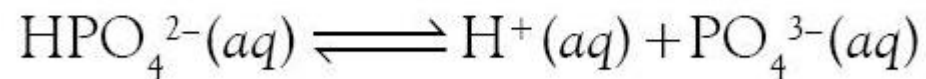
TITRASI ASAM POLIPROTIK DENGAN BASA KUAT



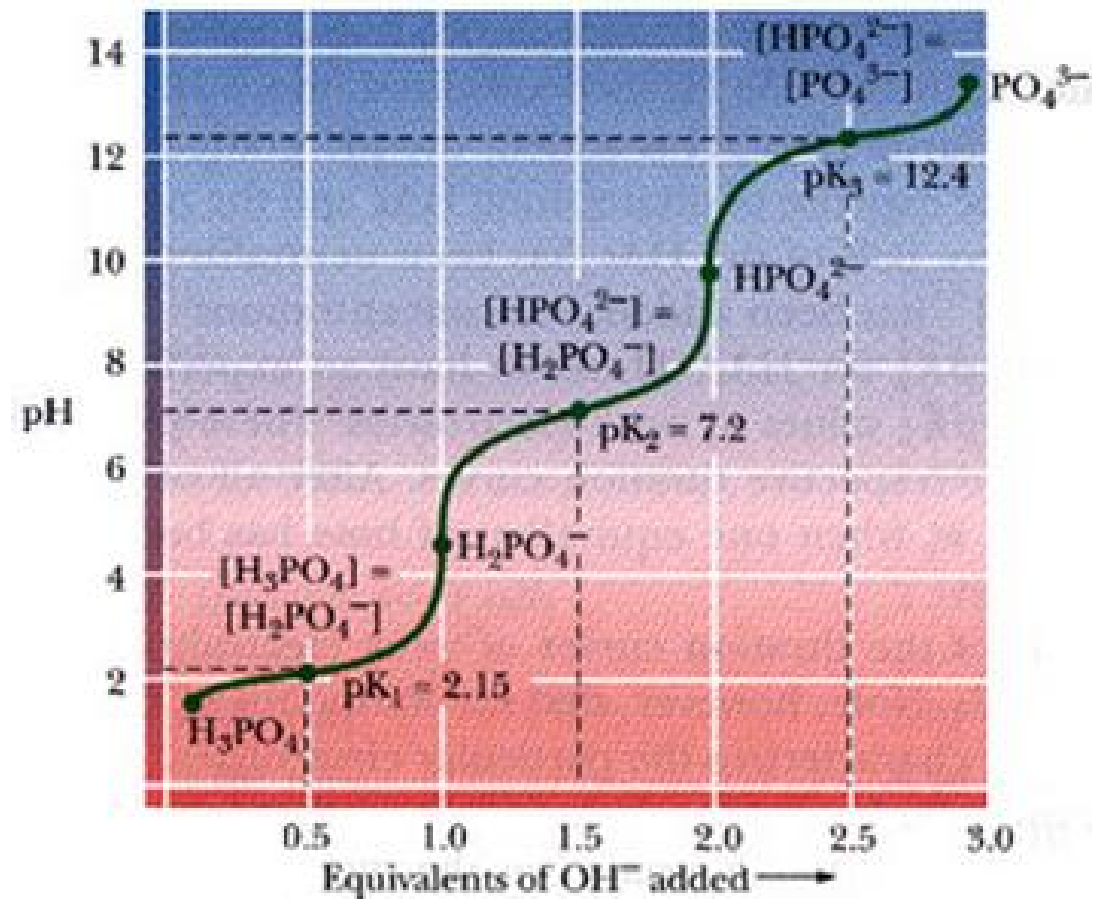
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \times 10^{-13}$$



PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

Perhitungan kesalahan akibat titrasi dihitung berdasarkan perbandingan mol asam dan basa saat titik ekuivalen tercapai

Misalnya titrasi HCl dengan NaOH akan tercapai saat jumlah mol HCl dan mol NaOH dalam larutan sama, maka perbandingan mol NaOH dengan HCl = 1

Bagaimana dengan titasi H_2SO_4 dengan NaOH, berapa perbandingan mol antara NaOH dengan H_2SO_4 ?

Fraksi titrasi

$$F = \frac{\text{jumlah mol basa}}{\text{jumlah mol asam}} = \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$$

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

Misal pada titrasi asam kuat HCl dengan basa kuat NaOH



Pada saat TE tercapai, maka $[H^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ Persamaan 1

$$\text{Mol } Na^+ = \text{mol NaOH yang ditambahkan} = [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

Persamaan 2

$$\text{Mol } Cl^- = \text{mol HCl yang ditambahkan} = [Cl^-] = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b}$$

Persamaan 3

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

Jika persamaan 2 dan 3 dimasukkan pada persamaan 1, maka

$$[H^+] + \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + [OH^-]$$

Persamaan 4



$$\frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + [OH^-] - [H^+]$$

Persamaan 5



$$C_b V_b = (V_a + V_b) \left[\frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + [OH^-] - [H^+] \right]$$

Persamaan 6

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

$$C_b V_b = (V_a + V_b) \left[\frac{C_a V_a}{V_a + V_b} + [OH^-] - [H^+] \right]$$

Persamaan 6



$$C_b V_b = C_a V_a - (V_a + V_b)([H^+] - [OH^-])$$

Persamaan 7



$$C_b V_b + V_b([H^+] - [OH^-]) = C_a V_a + V_a([H^+] - [OH^-])$$

Persamaan 8



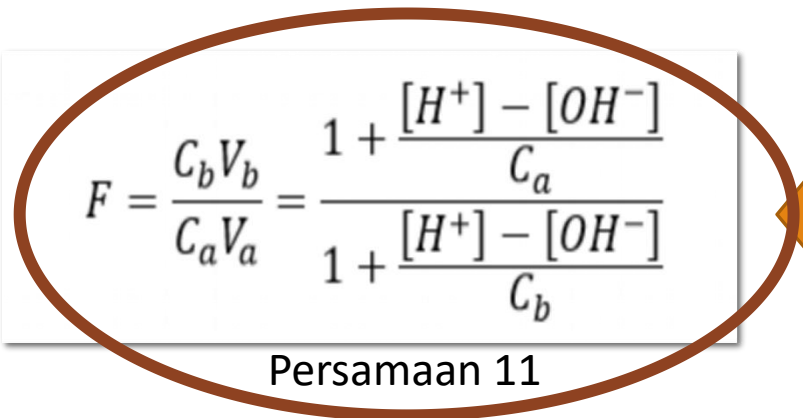
$$C_b V_b \left(1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b} \right) = C_a V_a \left(1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a} \right)$$

Persamaan 10



$$F = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

Persamaan 11



PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

1. Titrasi Asam Kuat Basa Kuat

$$F = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

2. Titrasi Basa Kuat Asam Kuat

$$F = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

3. Titrasi asam lemah dengan Basa Kuat

$$F = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{A^-} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a HA}{[H^+] + K_a HA}$$

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

4. Titrasi basa lemah dengan Asam Kuat

$$F = \frac{C_a V_a}{C_b V_b} = \frac{\alpha_{BH^+} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}$$

$$\alpha_{BH^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a BH^+}$$

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

Contoh:

Asam asetat ($K_a = 1,7 \times 10^{-5}$) dengan konsentrasi 0,02M dititrasi dengan NaOH 0,005M, indicator yang digunakan bromotimol timol biru yang memiliki rentang perubahan pH pada 5,2 – 6,8. Titik ekuivalen dicapai saat penambahan 20 mL NaOH. Hitunglah persen kesalahan titrasi (kelebihan volume titran)

Penyelesaian:

Rentang pH indicator = 5,2 – 6,8, titik tengahnya = 6, maka $[H^+] = 10^{-6}$ dan $[OH^-] = 10^{-8}$

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

Rentang pH indicator = 5,2 – 6,8, titik tengahnya = 6, maka $[H^+] = 10^{-6}$ dan $[OH^-] = 10^{-8}$

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a HA}{[H^+] + K_a HA}$$



$$\alpha_{A^-} = \frac{1,7 \times 10^{-5} M}{1,00 \times 10^{-6} M + 1,7 \times 10^{-5} M} = 0,944$$

$$F = \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = \frac{\alpha_{A^-} + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_a}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_b}}$$



$$F = \frac{0,944 - \frac{1,00 \times 10^{-6} M - 1,00 \times 10^{-8} M}{1,00 \times 10^{-2} M}}{1 + \frac{1,00 \times 10^{-6} M - 1,00 \times 10^{-8} M}{5,00 \times 10^{-3} M}} = 0,9437$$

PERHITUNGAN KESALAHAN TITRASI

Volume NaOH saat Titik ekuivalen adalah 20 ml

Volume yang seharusnya adalah = $0,9437 \times 20 \text{ mL} = 18,87$

Kelebihan volume titran = $20 \text{ ml} - 18,87 = 1,13 \text{ mL}$

Persen Kesalahan Titrasi asalah = $(1,13/20) \times 100\% = 5,6\%$

RENTANG INDIKATOR

Indicator	Low pH color	Transition pH range	High pH color
Gentian violet (Methyl violet)	yellow	0.0–2.0	blue-violet
Leucomalachite green (first transition)	yellow	0.0–2.0	green
Leucomalachite green (second transition)	green	11.6–14	colorless
Thymol blue (first transition)	red	1.2–2.8	yellow
Thymol blue (second transition)	yellow	8.0–9.6	blue
Methyl yellow	red	2.9–4.0	yellow
Bromophenol blue	yellow	3.0–4.6	purple
Congo red	blue-violet	3.0–5.0	red
Methyl orange	red	3.1–4.4	orange
Bromocresol green	yellow	3.8–5.4	blue-green
Methyl red	red	4.4–6.2	yellow
Methyl red / Bromocresol green	red	4.5–5.2	green
Azolitmin	red	4.5–8.3	blue
Bromocresol purple	yellow	5.2–6.8	purple
Bromothymol blue	yellow	6.0–7.6	blue
Phenol red	yellow	6.8–8.4	red
Neutral red	red	6.8–8.0	yellow
Naphtholphthalein	colorless to reddish	7.3–8.7	greenish to blue
Cresol Red	yellow	7.2–8.8	reddish-purple
Phenolphthalein	colorless	8.3–10.0	fuchsia
Thymolphthalein	colorless	9.3–10.5	blue
Alizarine Yellow R	yellow	10.2–12.0	red

NILAI K_a

NAMA	RUMUS	K_a
Asam format	HCOOH	$2,1 \times 10^{-4}$
Asam asetat	CH ₃ COOH	$1,8 \times 10^{-5}$
Asam propanoat	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,4 \times 10^{-5}$
Asam butanoat	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	$1,6 \times 10^{-5}$
Asam kloroasetat	ClCH ₂ COOH	$1,5 \times 10^{-3}$
Asam dikloroasetat	Cl ₂ CHCOOH	$5,0 \times 10^{-2}$
Asam trikloroasetat	CCl ₃ COOH	$2,0 \times 10^{-1}$
Asam 2-klorobutanoat	CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	$1,4 \times 10^{-3}$
Asam 3-klorobutanoat	CH ₃ CHClCH ₂ COOH	$8,9 \times 10^{-5}$
Asam benzoate	C ₆ H ₅ COOH	$6,6 \times 10^{-5}$
Asam o-klorobenzoat	o-Cl-C ₆ H ₄ COOH	$12,5 \times 10^{-4}$
Asam m-klorobenzoat	m-Cl-C ₆ H ₄ COOH	$1,6 \times 10^{-4}$
Asam p-klorobenzoat	p-Cl-C ₆ H ₄ COOH	$1,0 \times 10^{-4}$
Asam p-nitrobenzoat	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ COOH	$4,0 \times 10^{-4}$
Fenol	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \times 10^{-10}$
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	$1,0 \times 10^{-16}$
Air	HOH	$1,8 \times 10^{-16}$

TITRASI BEBAS AIR

Titration bebas air adalah titration yang tidak menggunakan air sebagai pelarut, tetap

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX!XXZXZXCvbnlzzzzzzzzzzz i digunakan pelarut organik. Seperti yang telah diketahui asam atau basa bersifat lemah seperti halnya asam-asam organik atau alkaloida-alkaloida, cara titration dalam lingkungan berair tidak dapat dilakukan, karena disamping sukar larut dalam air juga kurang relatif dalam air, seperti misalnya garam-garam amino, dimana garam-garam ini dirombak lebih dahulu menjadi basa bebas yang larut dalam air.

Hubungan dalam dunia farmasi digunakan untuk menentukan kadar obat-obatan seperti *estromelfaton*, *Htil morfin hidroksida* dan sebagian besar obat-obatan yang bersifat asam atau basa lemah.

Titration bebas air dengan asam perklorat berasetat digunakan dalam penetapan kadar dalam farmakope untuk *adfenalin*, *metronidazol*, *kodein*, *klorheksidin asetat*, *klorpromozin HCl*, *amitriptilin HCl*, *propranalol HCl*, *lignokain HCl*, dan garam aminkuarterner seperti *neostigmin bromida* dan *pantoronium bromida*.

Selesai.

TITRASI KOMPLESOMETRI

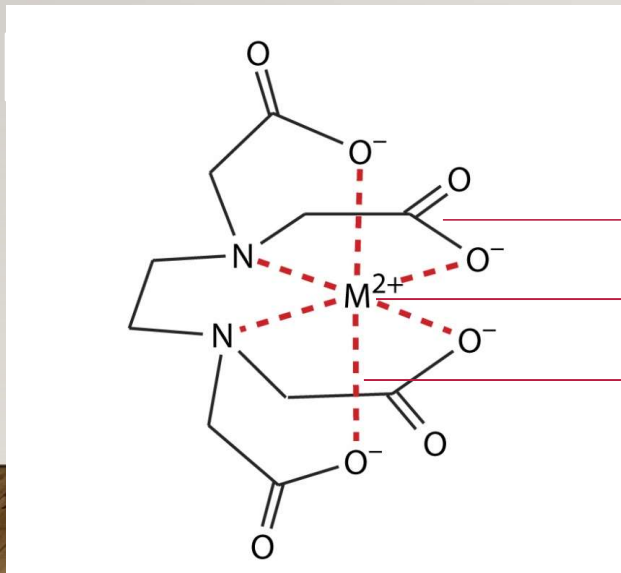
Dr. Rofiq Sunaryanto, M.Si

TITRASI KOMPLEKSOMETRI?

Titration kompleksometri atau kelatometri adalah suatu jenis titration dimana reaksi antara bahan yang di analisis dan titrat akan membentuk suatu senyawa kompleks.

SENYAWA KOMPLEK?

Senyawa koordinasi, atau yang lebih dikenal sebagai senyawa kompleks, adalah **senyawa kimia yang terdiri dari logam atau ion logam yang terikat melalui ikatan kovalen koordinasi ke satu atau lebih atom donor dalam suatu ligan**. Dalam senyawa kompleks, atom atau ion logam disebut sebagai atom pusat.



→ Ligan

→ Ion logam

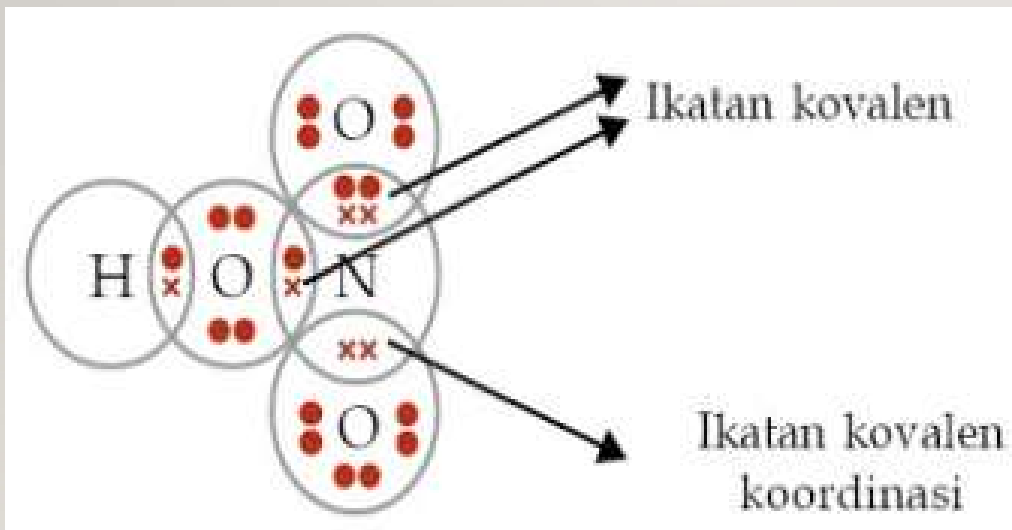
→ Ikatan koordinasi

Ion kompleks terbentuk karena adanya **ikatan koordinasi antara atom pusat dengan ligan**. Atom pusat menyediakan orbital kosong yang akan ditempati oleh pasangan elektron dari ligan. Menurut teori warner ikatan terbentuk melalui pembentukan orbital gabungan dari atom pusat. Orbital gabungan ini sering disebut dengan orbital bastar atau hibridisasi.

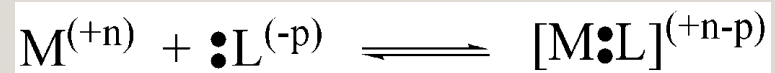
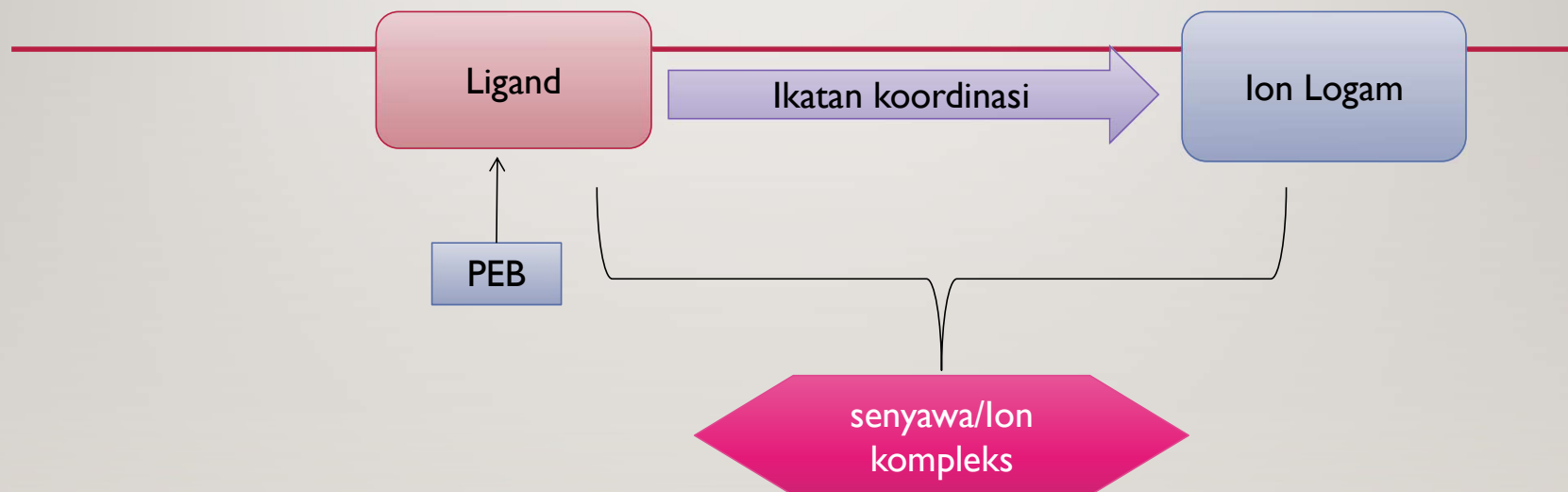
Antara ion pusat dan ligan terjadi ikatan koordinasi. Ligan bersifat sebagai basa lewis yang berperan sebagai donor elektron karena ligan mempunyai pasangan elektron bebas untuk disumbangkan sedangkan ion pusat menyediakan orbital kosong yang berperan sebagai asam lewis.

IKATAN KOORDINASI

ikatan yang terbentuk dari pemakaian pasangan elektron bersama yang berasal **dari salah satu atom yang memiliki pasangan elektron bebas.**



Dasar : terbentuknya senyawa/ Ion kompleks



Ion logam

ligand

Ion kompleks

LIGAND

UNIDENTAT (Satu gigi)/ Sederhana

POLIDENTAT (Banyak gigi)

Ligan + Logam transisi

Senyawa Kompleks

Ligan polident+ Logam transisi

Senyawa Kompleks

KHELAT

Khelat adalah senyawa kompleks, tetapi

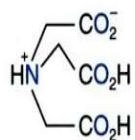
Senyawa kompleks belum tentu khelat.

Hanya ligand polidentat saja yang dapat membentuk khelat

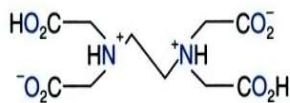
TITRASI KOMPLEKSOMETRI ?

- ▶ Titrasi kompleksometri berdasarkan pada reaksi antara logam dengan ligan untuk membentuk kompleks logam-ligan
- ▶ Dasarnya adalah reaksi asam-basa Lewis, dimana terjadi pendonoran elektron dari satu senyawa ke senyawa lain
- ▶ Ligan yang dipakai dalam kompleksometri dikenal juga sebagai senyawa pengkhelat
 - Ligan yang digunakan mengikat logam dengan lebih dari satu atom
- ▶ Biasanya senyawa pengkhelat memiliki atom N atau O
 - Unsur tersebut memiliki pasangan elektron bebas untuk didonorkan pada logam
- ❖ Ligan yang memberikan 1 PEB (pasangan electron bebas) → monodentat, 2 PEB → bidentat, lebih dari 2 polidentat
- ❖ Ion logam membentuk ikatan koordinasi sebanyak 2, 4 atau lebih → bilangan koordinasi.
- ▶ Titrasi kompleksometri juga dikenal sebagai reaksi yang meliputi reaksi pembentukan ion-ion kompleks ataupun pembentukan molekul netral yang terdisosiasi dalam larutan. Persyaratan mendasar terbentuknya kompleks demikian adalah tingkat kelarutan tinggi

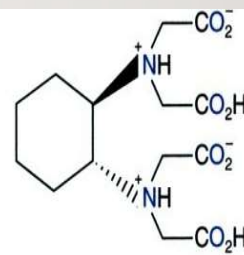
Contoh ligand yang sering dipakai untuk kompleksometri



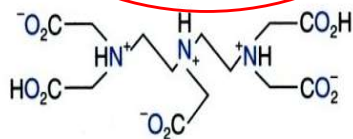
NTA
Nitrilotriacetic acid



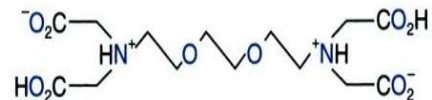
EDTA
Ethylenediaminetetraacetic acid
(also called ethylenedinitrilotetraacetic acid)



DCTA
trans-1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid



DTPA
Diethylenetriaminepentaacetic acid



EGTA
bis-(Aminoethyl)glycoether-*N,N,N',N'*-
tetraacetic acid

ASAM ETILEN-DIAMIN-TETRA-ASETAT "EDTA" (ETHYLENE DIAMINATETRA ACETIC ACID).

Nama lain untuk EDTA adalah:

1. Sesquestic acid (Hopkins & Williams)
2. Titriplex II. (Merck)
3. Complexon II. (Siegfried)
4. Versena acid (Dow)

EDTA merupakan asam lemah yang mempunyai nilai $pK_1 = 2,0$, $pK_2 = 2,67$, $pK_3 = 6,16$, $pK_4 = 10,26$. Harga tersebut menunjukkan bahwa kedua proton yang pertama, lebih mudah lepas dibandingkan dengan 2 proton lainnya. Asam bebas ini sukar larut dalam air, karena itu jarang sekali dipakai dalam larutan standard.

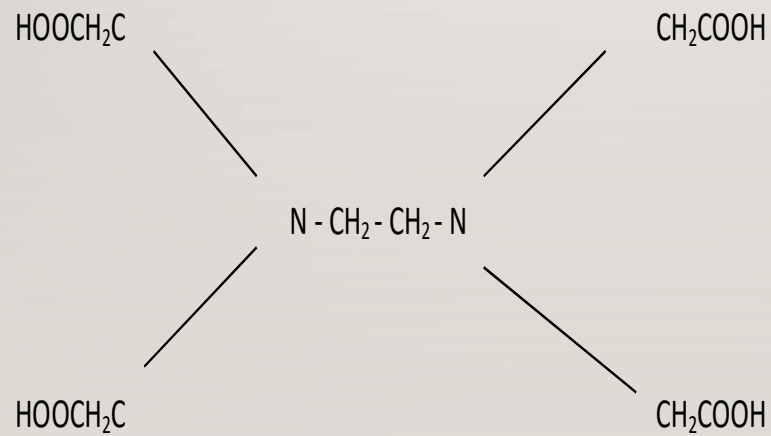
Garam dinatriumnya (Na_2H_2Y) biasanya dipakai dalam kimia nalisis dengan nama:

- Komplekson III,
- Titriplex III,
- Sesqueterne,
- Trilon B
- Versene
- Chelaton 3

3. EDTA

EDTA adalah singkatan dari Etilen Diamin Tetra Acetic Acid. EDTA merupakan asam lemah dan sukar larut dalam air sehingga jarang dipakai sebagai larutan standar.

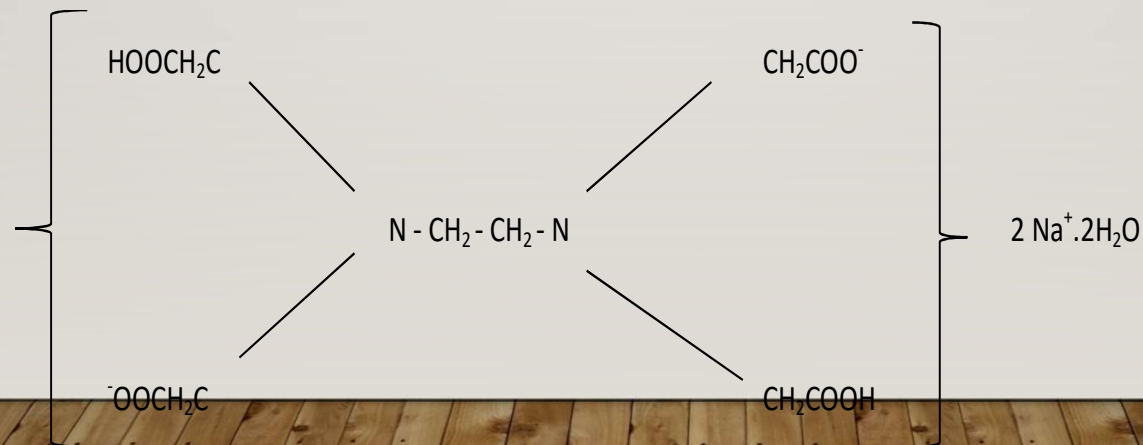
Rumus bangun EDTA



Nama lain untuk EDTA yaitu : complexon II ,titriplex II, versene acid, dan sequestric acid.

EDTA merupakan asam lemah yang sukar larut dalam air, arena itu jarang digunakan sebagai larutan standar.

EDTA yang digunakan sebagai larutan standar yaitu garam dinatrium EDTA $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Garam ini mudah didapat dalam keadaan murni. Complexon III, Versen, Titriplex III, Sesquesterne



ASAM NITROLOASETAT

Nama lainnya adalah:

- Complexon I
-
- NITA atau NTA

Asam ini mempunyai nilai $pK_1 = 1,9$, $pK_2 = 2,5$, $pK_3 = 9,7$. Asam nitroloasetat bebas sukar larut dalam air, jadi seperti halnya EDTA yang biasa dipakai dalam garam dinatriumnya

Asam 1,2 – diaminosiklo heksana – N,N,N1 N1 – tetraasetat

Nama lainnya:

- Complexon VI
- DCYT atau DCTA

Zat ini akan membentuk senyawa kompleks lebih lambat jika dibandingkan dengan EDTA sehingga mengakibatkan kesukaran pada penetapan titik akhir.

PENGARUH pH

Kesempurnaan reaksi EDTA tergantung dari pH larutan contoh. pH semakin tinggi semakin baik, pada suatu pH tertentu terdapat batas pH yang berarti. Maka larutan contoh pada titrasi EDTA harus diberi buffer agar dapat memenuhi pH yang baik.

Selain itu Buffer perlu untuk menyerap ion-ion hidrogen yang dihsilkan dalam reaksi titrasi . Bila tidak , ion hidrogen akan semakin banyak dan dapat mengganggu jalannya titrasi.

Pengetahuan tentang pH minimum ini sangat penting sebab selain menentukan apakah titrasi dapat berjalan sempurna, pemakaian pH yang terlalu tinggi mengandung bahaya hidrolisa ion logam atau bahkan dapat menyebabkan terbentuknya endapan logam tersebut, hal ini dapat menggagalkan titrasi. Karena itu ketergantungan pada pH ini biasanya pada penitrasi EDTA selalu dipakai larutan buffer sehingga didapatkan pH yang tetap.

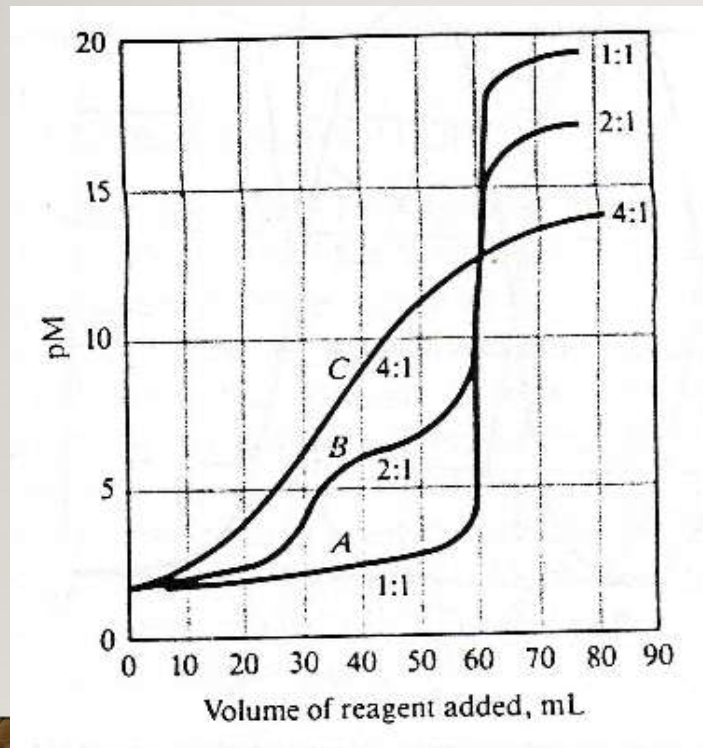
PENGARUH PENGKOMPLEKSYANG LAIN

Penitaran ion logam dengan EDTA kadang-kadang bukan saja diperlukan buffer tetapi juga penambahan kompleks lain yang digunakan untuk menjaga agar ion-ion logam tetap dalam larutan lain dan tidak mengendap sebagai hidroksida oksida basa atau garam basa.

KESEMPURNAAN IKATAN ION LOGAM DENGAN MOLEKUL KOMPLEKSON DIPENGARUHI OLEH

1. Tetapan stabilita dari kompleks
2. pH larutan
3. Senyawa – senyawa lain yang dapat pula bersaing untuk mebentuk kompleks dengan ion logam
4. Kestabilan senyawa kompleks yang terbentuk
5. Makin besar tetapan stabilitasnya (K-stabilitas), makin stabil senyawa kompleks yang terjadi

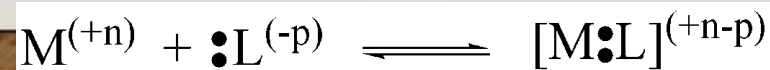
KURVA TITRASI PEMBENTUKAN KOMPLEKS



- A. Titrasi larutan logam M + ligan tetradentat $D \rightarrow MD$
 - B. Titrasi larutan logam M + ligan bidentat $B \rightarrow MB_2$
 - C. Titrasi larutan logam M + ligan unidentat $A \rightarrow MA_4$
- semua harga K_f total = $1 \cdot 10^{20}$

KONSTANTA PEMBENTUKAN , K_f

- ❖ Konstanta kesetimbangan dari reaksi antara ion logam (M⁺ⁿ) dan senyawa pengkelat (L^{-p}) dikenal dengan konstanta pembentukan atau konstanta stabilitas.
- ❖ Umumnya senyawa pengkhelet dengan lebih dari satu pasang elektron untuk didonorkan akan membentuk senyawa kompleks yang lebih kuat dibanding yang memiliki satu pasang elektron
 - Biasanya lebih dari satu O atau N
 - Harga K_f lebih besar

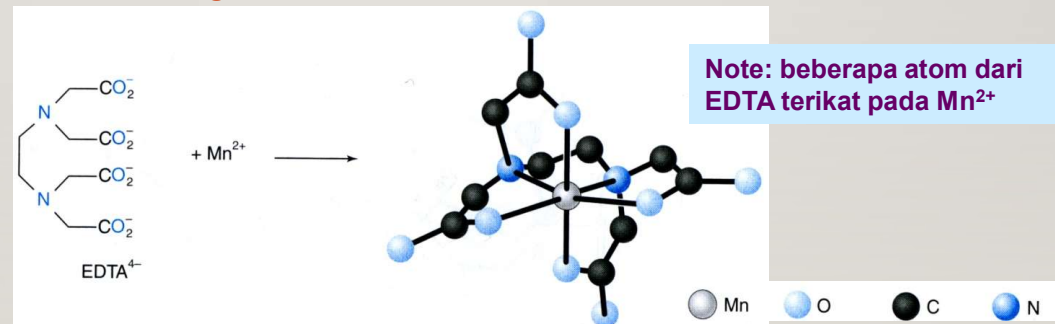
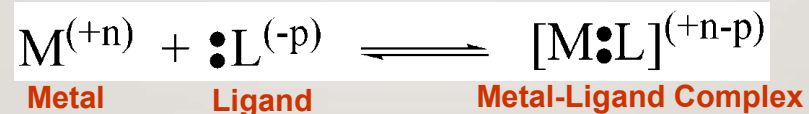


$$K_f = \frac{[M:L]^{(+n-p)}}{[M^{(+n)}][:L^{(-p)}]}$$

PRINSIP TITRASI KOMPLEKSOMETRI

1.) Kompleks logam khelat

- Setiap senyawa yang dapat bereaksi dengan analit dalam perbandingan yang diketahui dan tetapan reaksi yang besar dapat digunakan titrasi.
-
- Titrasi kompleksometri berdasarkan pada reaksi antara logam dengan ligan untuk membentuk kompleks logam-ligan.

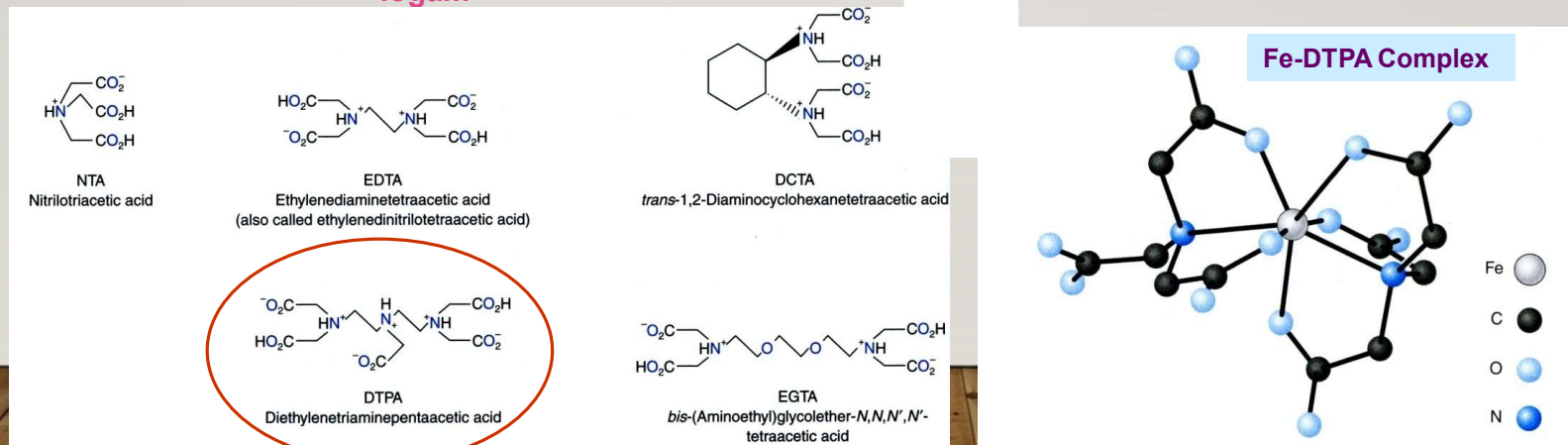


Metal – Lewis Acid or Electron-pair acceptor
Ligand – Lewis Base or Electron-pair donor

PRINSIP TITRASI KOMPLEKSOMETRI

1.) Kompleks logam khelat

- Titrasi kompleksometri pada dasarnya adalah reaksi asam-basa Lewis, dimana terjadi pendonoran elektron dari satu senyawa ke senyawa lain
- Ligan yang dipakai dalam kompleksometri dikenal juga sebagai senyawa pengkhelat
 - Ligan yang digunakan mengikat logam dengan lebih dari satu atom
- Biasanya senyawa pengkhelat memiliki atom N atau O
 - Unsur tersebut memiliki pasangan elektron bebas untuk didonorkan pada logam

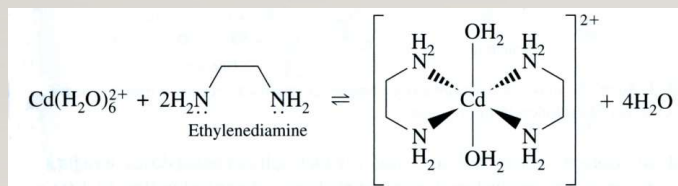


PRINSIP TITRASI KOMPLEKSOMETRI

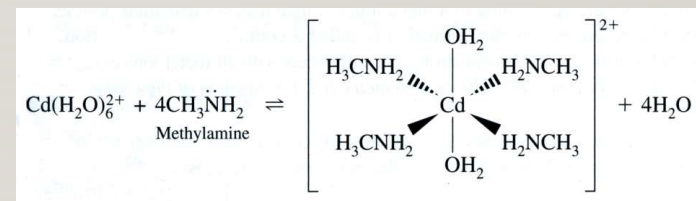
Metal –Chelate Complexes

1.) Formation Constant (K_f)

- Konstanta kesetimbangan dari reaksi antara ion logam (M^{+n}) dan senyawa pengkelat (L^{-P}) dikenal dengan konstanta pembentukan atau konstanta stabilitas.
- Penggunaan yang berbeda memberi nama yang berbeda
 - Solubility (K_{sp}), acid-base (K_a , K_b), water dissociation (K_w), etc



$$K_f = 8 \times 10^9$$



$$K_f = 4 \times 10^9$$

2 ethylenediamine molecules binds tighter than 4 methylamine molecules

PRINSIP TITRASI KOMPLEKSOMETRI

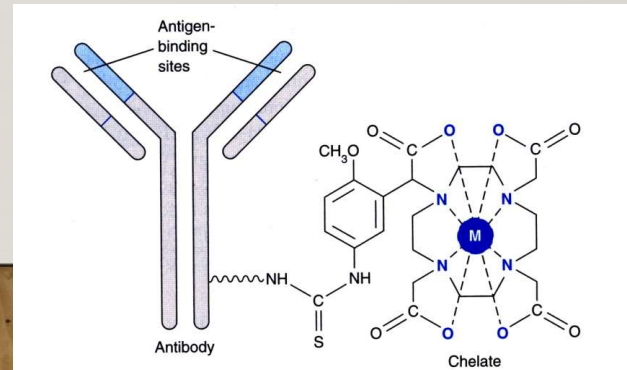
Metal –Chelate Complexes

2.) Chelate Effect

- Umumnya senyawa pengkhelat dengan lebih dari satu pasang elektron untuk didonorkan akan membentuk senyawa kompleks yang lebih kuat dibanding yang memiliki satu pasang elektron
 - Biasanya lebih dari satu O atau N
 - Harga K_f lebih besar
- Ligan Multidentat: senyawa pengkhelat yang memiliki lebih dari satu p.e.b
 - Stoikiometri 1:1 dengan ion logam
- Ligan Monodentat: senyawa pengkhelat dengan satu p.e.b

Multidentate ligand that binds radioactive metal attached to monoclonal antibody (mAb).

mAb is a protein that binds to a specific feature on a tumor cell delivering toxic dose of radiation.

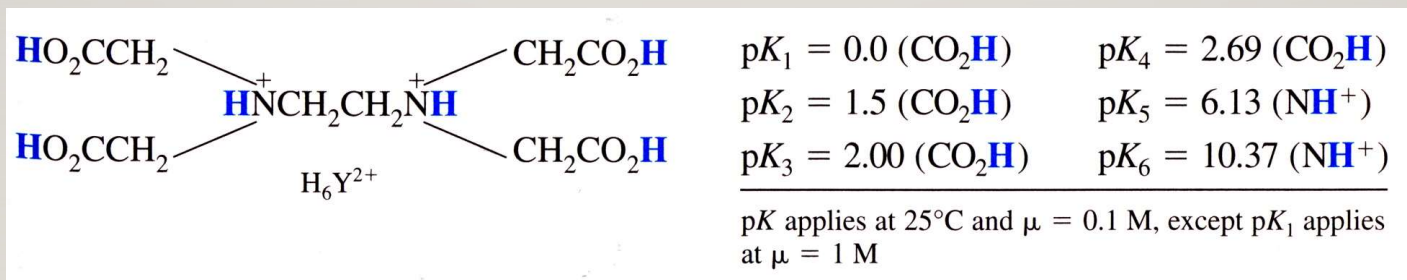


EDTA Titrations

EDTA

1.) EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)

- Senyawa pengkhelat yang paling banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri
- EDTA memiliki 6 nitrogen dan oksigen dalam strukturnya sehingga memiliki 6 pasang elektron bebas yang dapat terikat pada ion logam.
 - **Harga K_f yang tinggi**
 - **6 struktur asam-basa**

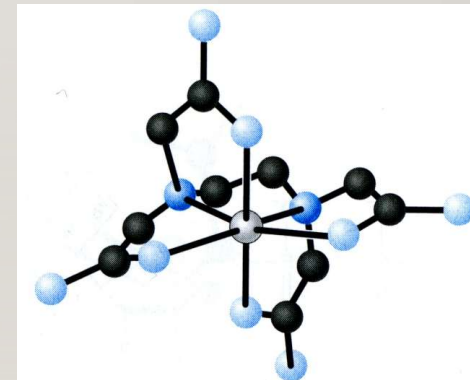
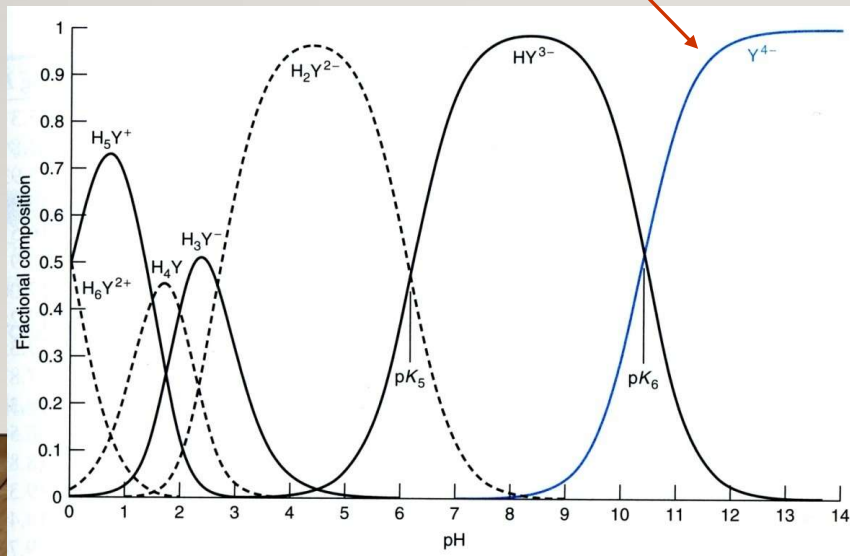


EDTA Titrations

EDTA

2.) Bentuk-bentuk Asam-basa

- EDTA dapat membentuk lebih dari 7 macam bentuk tergantung pada pH larutan.
- Bentuk paling umum adalah Y^{4-} yaitu yang paling sering bereaksi dengan ion logam.



EDTA-Mn Complex

EDTA Titrations

EDTA

3.) Kompleks EDTA

- Bentuk umum EDTA (Y^{4-}) bereaksi dengan hampir semua ion logam membentuk kompleks 1 : 1.
- Other forms of EDTA will also chelate metal ions



Note: Reaksi ini hanya untuk EDTA Y^{4-} , tidak bentuk lain

- **Recall:** the concentration of Y^{4-} and the total concentration of EDTA is solution [EDTA] are related as follows:

where $\alpha_{Y^{4-}}$ is dependent on pH

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]$$

EDTA Titrations

EDTA

3.) Kompleks EDTA

- Senyawa EDTA (Y^{4-}) bereaksi dengan semua ion logam membentuk kompleks 1 : 1.

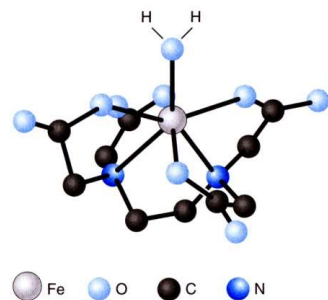


Table 12-2 Formation constants for metal-EDTA complexes

Ion	$\log K_f$	Ion	$\log K_f$	Ion	$\log K_f$
Li ⁺	2.95	V ³⁺	25.9 ^a	Tl ³⁺	35.3
Na ⁺	1.86	Cr ³⁺	23.4 ^a	Bi ³⁺	27.8 ^a
K ⁺	0.8	Mn ³⁺	25.2	Ce ³⁺	15.93
Be ²⁺	9.7	Fe ³⁺	25.1	Pr ³⁺	16.30
Mg ²⁺	8.79	Co ³⁺	41.4	Nd ³⁺	16.51
Ca ²⁺	10.65	Zr ⁴⁺	29.3	Pm ³⁺	16.9
Sr ²⁺	8.72	Hf ⁴⁺	29.5	Sm ³⁺	17.06
Ba ²⁺	7.88	VO ²⁺	18.7	Eu ³⁺	17.25
Ra ²⁺	7.4	VO ₂ ⁺	15.5	Gd ³⁺	17.35
Sc ³⁺	23.1 ^a	Ag ⁺	7.20	Tb ³⁺	17.87
Y ³⁺	18.08	Tl ⁺	6.41	Dy ³⁺	18.30
La ³⁺	15.36	Pd ²⁺	25.6 ^a	Ho ³⁺	18.56
V ²⁺	12.7 ^a	Zn ²⁺	16.5	Er ³⁺	18.89
Cr ²⁺	13.6 ^a	Cd ²⁺	16.5	Tm ³⁺	19.32
Mn ²⁺	13.89	Hg ²⁺	21.5	Yb ³⁺	19.49
Fe ²⁺	14.30	Sn ²⁺	18.3 ^b	Lu ³⁺	19.74
Co ²⁺	16.45	Pb ²⁺	18.0	Th ⁴⁺	23.2
Ni ²⁺	18.4	Al ³⁺	16.4	U ⁴⁺	25.7
Cu ²⁺	18.78	Ga ³⁺	21.7		
Ti ³⁺	21.3	In ³⁺	24.9		

EDTA Titrations

EDTA

3.) Kompleks EDTA

- Masukkan $[Y^{4-}]$ kedalam persamaan K_f

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]$$

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

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

where [EDTA] is the total concentration of EDTA added to the solution not bound to metal ions

- Jika pH stabil dengan penambahan dapar, maka $\alpha_{Y^{4-}}$ konstan sehingga dapat digabungkan dengan K_f

Conditional or effective formation constant:
(at a given pH)

$$K'_f = K = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$$

EDTA Titrations

EDTA

3.) Komplex EDTA



at any pH, we can find $\alpha_{Y^{4-}}$ and evaluate K_f'

Table 12-1 Values of $\alpha_{Y^{4-}}$ for EDTA at 20°C and $\mu = 0.10 \text{ M}$

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	1.3×10^{-23}
1	1.4×10^{-18}
2	2.6×10^{-14}
3	2.1×10^{-11}
4	3.0×10^{-9}
5	2.9×10^{-7}
6	1.8×10^{-5}
7	3.8×10^{-4}
8	4.2×10^{-3}
9	0.041
10	0.30
11	0.81
12	0.98
13	1.00
14	1.00

EDTA Titrations

EDTA

4.) **Example:**

- What is the concentration of free Fe^{3+} in a solution of 0.10 M $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ at pH 8.00?

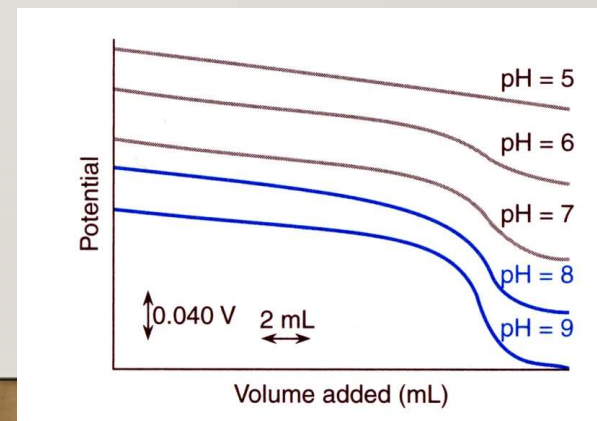
EDTA Titrations

EDTA

5.) pH Limitation

- Kompleks logam-EDTA makin tidak stabil bila pH menurun
 - K_f menurun
 - $[\text{Fe}^{3+}] = 5.4 \times 10^{-7}$ pada pH 2.0 \rightarrow $[\text{Fe}^{3+}] = 1.4 \times 10^{-12}$ pada pH 8.0
- Untuk mendapatkan titrasi “komplit” ($K_f \geq 10^6$), EDTA memerlukan harga pH minimum untuk tiap logam

End Point becomes less distinct as pH is lowered, limiting the utility of EDTA as a titrant

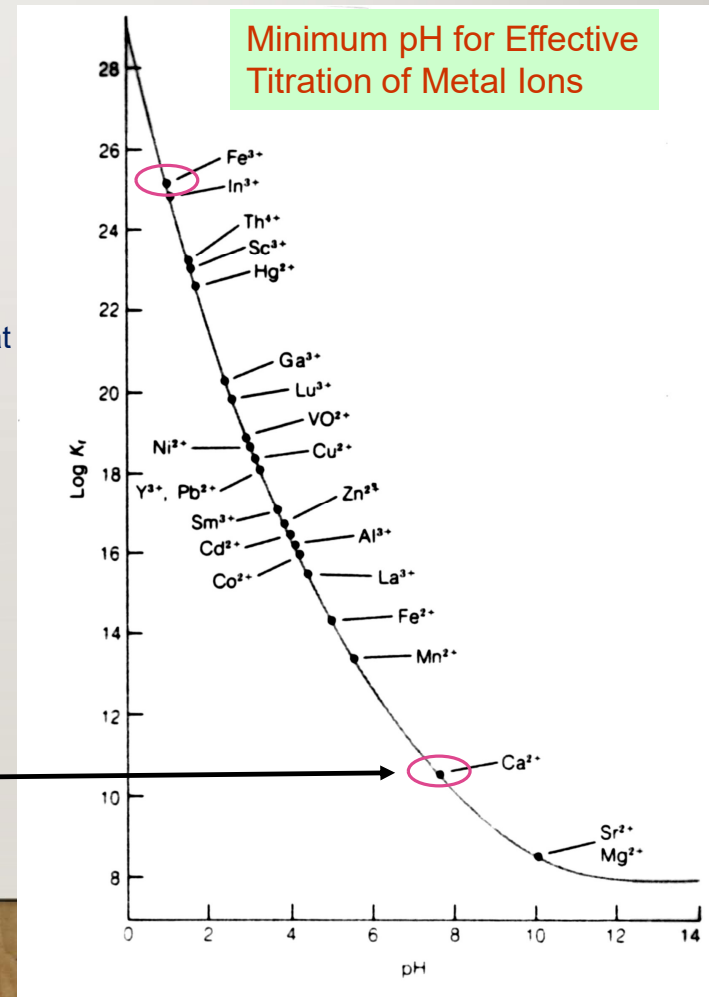
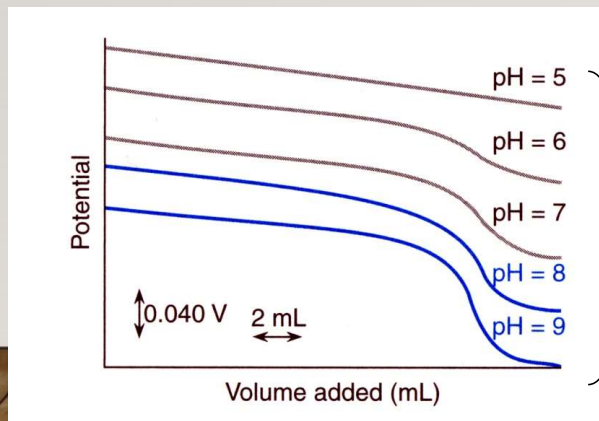


EDTA Titrations

EDTA

5.) pH Limitation

- Dengan menyesuaikan pH kondisi titrasi:
 - Suatu ion logam (contoh Fe^{3+}) dapat dititrasi tanpa terganggu dengan kehadiran logam lain (contoh Ca^{2+})

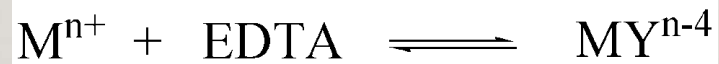


EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

1.) Kurva Titrasi

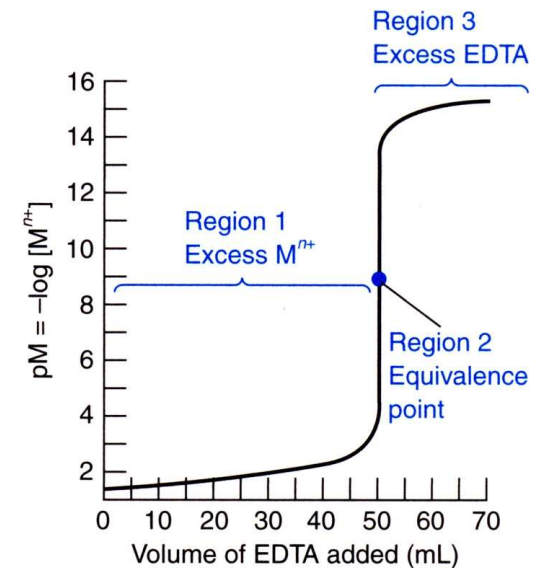
- Titrasi logam dengan EDTA mirip dengan titrasi asam kuat (M^+) dengan basa lemah (EDTA)



$$K_f' = K_f \alpha_{Y^{4-}}$$

- Kurva titrasi memiliki tiga bagian:
 - Sebelum titik ekuivalen (masih ada M^{n+})
 - Pada titik ekuivalen ($[\text{EDTA}] = [M^{n+}]$)
 - Setelah titik ekuivalen (kelebihan EDTA)

$$pM = -\log[M^{n+}]$$



EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

2.) Example

- What is the value of $[M^{n+}]$ and pM for 50.0 ml of a 0.0500 M Mg^{2+} solution buffered at pH 10.00 and titrated with 0.0500 M EDTA when (a) 5.0 mL, (b) 50.0 mL and (c) 51.0 mL EDTA is added?

$$K_f = 10^{8.79} = 6.2 \times 10^8$$

$$\alpha_{Y^{4-}} \text{ at pH } 10.0 = 0.30$$

Table 12-2 Formation constants for metal-EDTA complexes

Ion	log K_f	Ion	log K_f	Ion
Li ⁺	2.95	V ³⁺	25.9 ^a	Tl ³⁺
Na ⁺	1.86	Cr ³⁺	23.4 ^a	Bi ³⁺
K ⁺	0.8	Mn ³⁺	25.2	Ce ³⁺
Ba ²⁺	9.7	Fe ³⁺	25.1	Pr ³⁺
Mg ²⁺	8.79	Co ³⁺	41.4	Nd ³⁺

Table 12-1 Values of $\alpha_{Y^{4-}}$ for EDTA at 20°C and $\mu = 0.10$ M

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	1.3×10^{-23}
1	1.4×10^{-18}
2	2.6×10^{-14}
3	2.1×10^{-11}
4	3.0×10^{-9}
5	2.9×10^{-7}
6	1.8×10^{-5}
7	3.8×10^{-4}
8	4.2×10^{-3}
9	0.041
10	0.30

mL EDTA at equivalence point:

$$(V_e \text{ (mL)}) (0.0500 \text{ M}) = (5.00 \text{ mL}) (0.0500 \text{ M}) \Rightarrow V_e = 50.00 \text{ mL}$$

mmol of EDTA

mmol of Mg^{2+}

EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

2.) Example

- (a) sebelum titik equivalen (5.0 mL EDTA)

$$[Mg^{2+}] = \frac{\overbrace{[(0.0500 M Mg^{2+})(0.0500 L)]}^{\text{moles of } Mg^{2+} \text{ originally present}} - \overbrace{[(0.0500 M EDTA)(0.0050 L)]}^{\text{moles of EDTA added}}}{\underbrace{[0.0500 L + 0.0050 L]}_{\substack{\text{Original volume} \\ \text{solution} \quad \quad \quad \text{Volume titrant} \\ \text{added}}}} \quad \left. \vphantom{\frac{[0.0500 L + 0.0050 L]}{}} \right\} \text{Dilution effect}$$

↓

$$[Mg^{2+}] = 0.0409 M \Rightarrow pMg^{2+} = -\log[Mg^{2+}] = 1.39$$

EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

2.) Example

- (b) pada titik ekuivalen (50.0 mL EDTA)

Seluruh ion logam sekarang membentuk MgY^{2-}

$$[MgY^{2-}] = \underbrace{(0.0500 M)}_{\text{Original } [M^{n+}]} \underbrace{\frac{(0.0500 L)}{(0.0500 L + 0.0500 L)}}_{\substack{\text{Original volume of} \\ \text{M}^{n+} \text{ solution} \\ \text{Original volume} \\ \text{solution} \quad \text{Volume titrant} \\ \text{added}}} \left. \vphantom{\frac{(0.0500 L)}{(0.0500 L + 0.0500 L)}}} \right\} \text{Moles } Mg^+ \equiv \text{moles } MgY^{2-}$$

Dilution effect

$$[MgY^{2-}] = 0.0250 M$$

EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

2.) Example

- (b) pada titik equivalen (50.0 mL EDTA)

Konsentrasi dari ion Mg^{2+} bebas ditentukan dalam:

	Mg^{2+}	+	EDTA	\rightleftharpoons	$Mg(EDTA)^{-2}$	
Initial Concentration (M)	0		0		0.0250	
Final Concentration (M)	x		x		0.0250 - x	

$$K'_f = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Mg(EDTA)^{-2}]}{[Mg^{2+}][EDTA]}$$
$$\Rightarrow (6.2 \times 10^8)(0.30) = \frac{(0.0250 - x)}{(x)(x)}$$

Solve for x using the quadratic equation:

$$\Rightarrow x = [Mg^{2+}] = [EDTA] = 1.16 \times 10^{-5} \Rightarrow pMg^{2+} = 4.94$$

EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

2.) Example

- (c) Setelah titik equivalen (51.0 mL EDTA)

Semua logam sekarang berbentuk MgY^{2-} dan terdapat EDTA yang tidak bereaksi.

Calculate excess [EDTA]:

$$[EDTA] = \frac{\overbrace{(0.0500 M)}^{\text{Original [EDTA]}} \overbrace{(0.0010 L)}^{\text{Volume excess titrant}}}{\underbrace{(0.0500 L)}_{\text{Original volume solution}} + \underbrace{(0.0510 L)}_{\text{Volume titrant added}}}$$

Excess moles EDTA

Dilution effect

$$[EDTA] = 4.95 \times 10^{-4} M$$

EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

2.) Example

- > (c) Setelah titik ekuivalen (51.0 mL EDTA)

Calculate $[MgY^{2-}]$:

$$[MgY^{2-}] \approx \underbrace{(0.0500 M)}_{\text{Original } [M^{n+}]}$$
$$\frac{\underbrace{(0.0500 L)}_{\text{Original volume of } M^{n+} \text{ solution}}}{\underbrace{(0.0500 L + 0.0510 L)}_{\text{Original volume solution + Volume titrant added}}}$$

Moles $Mg^+ \equiv$ moles MgY^{2-}

Only Difference

Dilution effect

$$[MgY^{2-}] \approx 0.0248 M$$

EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

2.) Example

- (c) Setelah titik ekuivalen (51.0 mL EDTA)

[Mg²⁺] is given by the equilibrium expression using [EDTA] and [MgY²⁻]:

$$K'_f = K_f \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Mg(EDTA)^{-2}]}{[Mg^{2+}][EDTA]}$$

$$\Rightarrow (6.2 \times 10^8)(0.30) = \frac{(0.0248 M)}{(x)(4.95 \times 10^{-4} M)}$$

$$\Rightarrow x = [Mg^{2+}] = 2.7 \times 10^{-7} \Rightarrow pMg^{2+} = 6.57$$

EDTA Titrations

EDTA Titration Curves

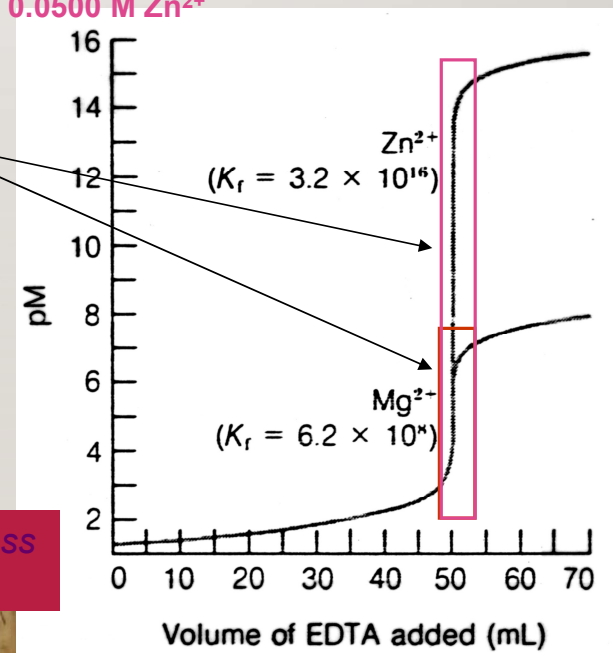
2.) Example

- Kurva titrasi akhir untuk 50.0 ml ; 0.0500 M Mg^{2+} dengan 0.0500 M EDTA pada pH 10.00.
- Diperlihatkan juga titrasi 50.0 mL ; 0.0500 M Zn^{2+}

Note: the equivalence point is sharper for Zn^{2+} vs. Mg^{2+} . This is due to Zn^{2+} having a larger formation constant.

The completeness of these reactions is dependent on $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ and correspondingly pH.

pH is an important factor in setting the completeness and selectivity of an EDTA titration

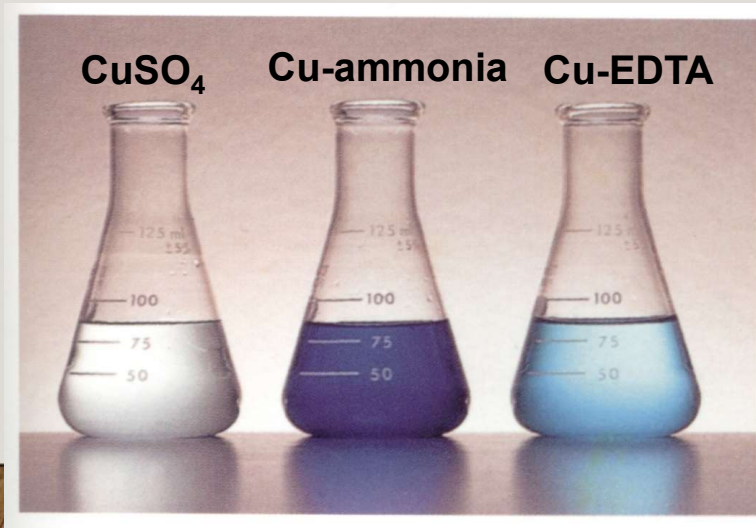


EDTA Titrations

Auxiliary Complexing Agents

2.) **Illustration:**

- Titrasi Cu^{+2} (CuSO_4) dengan EDTA
- Ditambahkan dapar salmiak menghasilkan larutan biru tua
 - **Terbentuk kompleks Cu(II)-ammonia**
- Penambahan EDTA menggantikan amonia ditandai dengan perubahan warna larutan



EDTA Titrations

Metal Ion Indicators

1.) **D**Penentuan titik akhir titrasi

- Empat metoda:
 1. **Indikator ion logam**
 2. **Elektrode Raksa**
 3. **Elektrode pH**
 4. **Elektrode Ion-selektif**

} Potential Measurements
- Indikator Ion Logam: senyawa yang berubah warna ketika terikat pada ion logam
- Indikator harus terikat pada logam lebih lemah dibanding EDTA
 - **Similar in concept to Auxiliary Complexing Agents**
 - **Needs to release metal ion to EDTA**

End Point indicated by a color change from red to blue

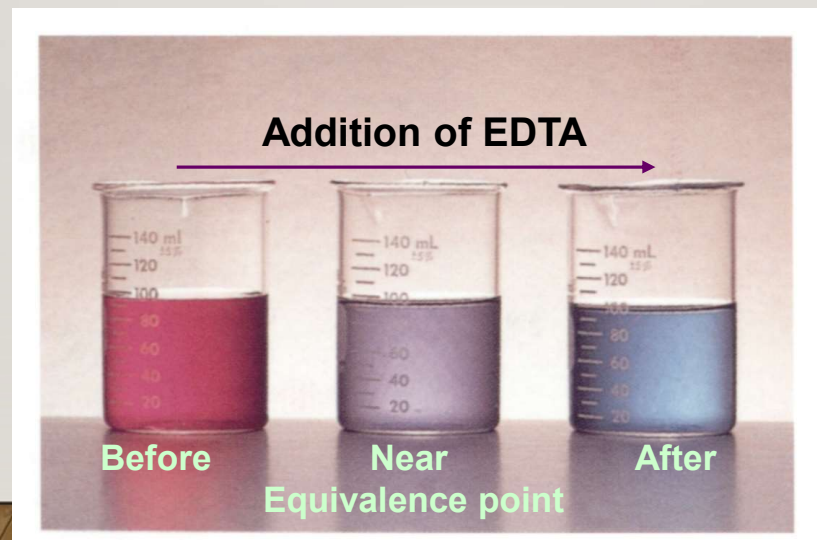


EDTA Titrations

Metal Ion Indicators

2.) **Ilustrasi**

- Titrasi Mg^{2+} dengan EDTA
- **Eriochrome Black T Indicator**

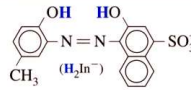

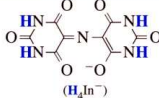

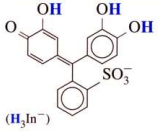


EDTA Titrations

Metal Ion Indicators

3.) Indikator-indikator ion logam

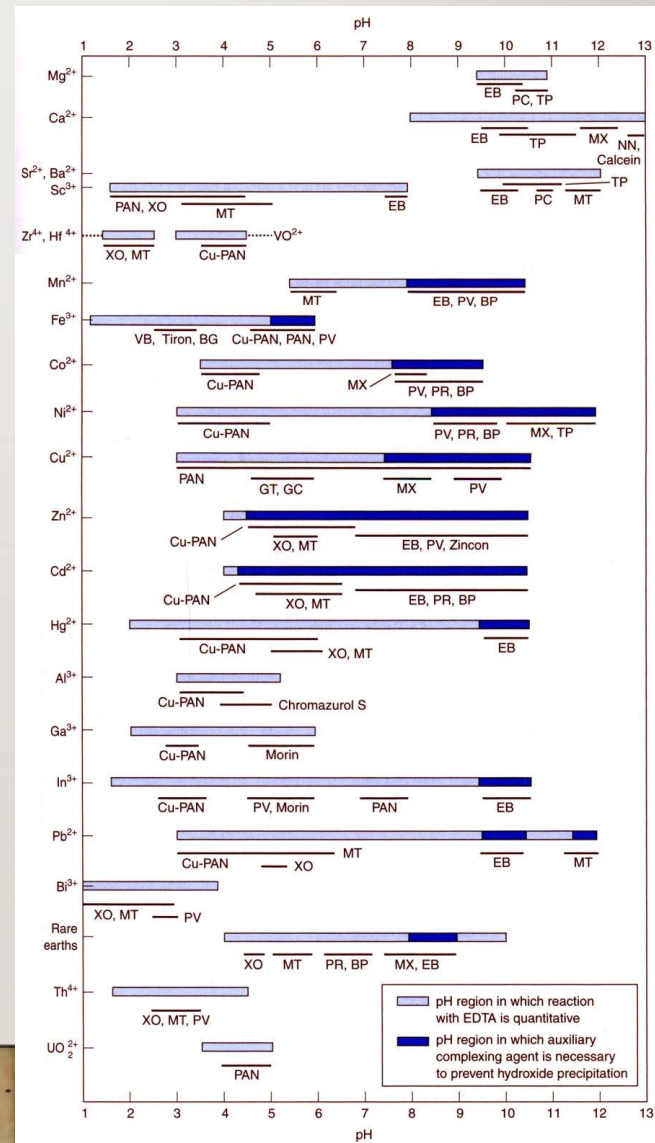
Table 12-3 Common metal ion indicators

Name	Structure	pK _a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite		pK ₂ = 8.1 pK ₃ = 12.4	H ₂ In ⁻ red HIn ²⁻ blue In ³⁻ orange	Wine red
Eriochrome black T		pK ₂ = 6.3 pK ₃ = 11.6	H ₂ In ⁻ red HIn ²⁻ blue In ³⁻ orange	Wine red
Murexide		pK ₂ = 9.2 pK ₃ = 10.9	H ₄ In ⁻ red-violet H ₃ In ²⁻ violet H ₂ In ³⁻ blue	Yellow (with Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺); red with Ca ²⁺
Xylenol orange		pK ₂ = 2.32 pK ₃ = 2.85 pK ₄ = 6.70 pK ₅ = 10.47 pK ₆ = 12.23	H ₅ In ⁻ yellow H ₄ In ²⁻ yellow H ₃ In ³⁻ yellow H ₂ In ⁴⁻ violet HIn ⁵⁻ violet In ⁶⁻ violet	Red
Pyrocatechol violet		pK ₁ = 0.2 pK ₂ = 7.8 pK ₃ = 9.8 pK ₄ = 11.7	H ₄ In red H ₃ In ⁻ yellow H ₂ In ²⁻ violet HIn ³⁻ red-purple	Blue

EDTA Titrations

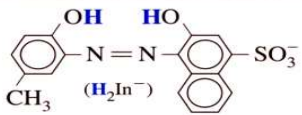
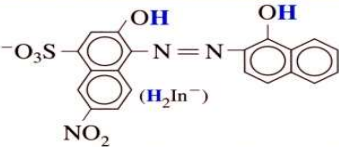
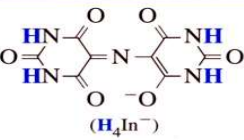
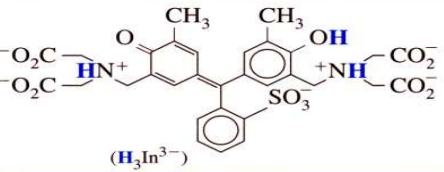
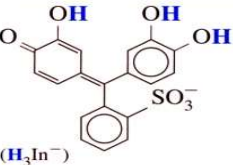
Metal Ion Indicators

- 3.) **Common Metal Ion Indicators**
 ➤ Rentang pH penggunaan



CONTOH INDIKATOR ION LOGAM

Table 12-3 Common metal ion indicators

Name	Structure	pK _a	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite		pK ₂ = 8.1 pK ₃ = 12.4	H ₂ In ⁻ red HIn ²⁻ blue In ³⁻ orange	Wine red
Eriochrome black T		pK ₂ = 6.3 pK ₃ = 11.6	H ₂ In ⁻ red HIn ²⁻ blue In ³⁻ orange	Wine red
Murexide		pK ₂ = 9.2 pK ₃ = 10.9	H ₄ In ⁻ red-violet H ₃ In ²⁻ violet H ₂ In ³⁻ blue	Yellow (with Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺); red with Ca ²⁺
Xylenol orange		pK ₂ = 2.32 pK ₃ = 2.85 pK ₄ = 6.70 pK ₅ = 10.47 pK ₆ = 12.23	H ₅ In ⁻ yellow H ₄ In ²⁻ yellow H ₃ In ³⁻ yellow H ₂ In ⁴⁻ violet HIn ⁵⁻ violet In ⁶⁻ violet	Red
Pyrocatechol violet		pK ₁ = 0.2 pK ₂ = 7.8 pK ₃ = 9.8 pK ₄ = 11.7	H ₄ In red H ₃ In ⁻ yellow H ₂ In ²⁻ violet HIn ³⁻ red-purple	Blue

INDIKATOR

Indikator yang banyak digunakan dalam titrasi kompleksometri adalah:

1. Hitam eriokrom (EBT) : titrasi Ca dan Mg

Indikator ini peka terhadap perubahan kadar logam dan pH larutan. Pada pH 8 -10 senyawa ini berwarna biru dan kompleksnya berwarna merah anggur. Pada pH 5 senyawa itu sendiri berwarna merah, sehingga titik akhir sukar diamati, demikian juga pada pH 12. Umumnya titrasi dengan indikator ini dilakukan pada pH 10.

2. Jingga xilenol

Indikator ini berwarna kuning sitrun dalam suasana asam dan merah dalam suasana alkali. Kompleks logam-jingga xilenol berwarna merah, karena itu digunakan pada titrasi dalam suasana asam.

3. Biru Hidroksi Naftol

Indikator ini memberikan warna merah sampai lembayung pada daerah pH 12 –13 dan menjadi biru jernih jika terjadi kelebihan edetat.

4. Murexide

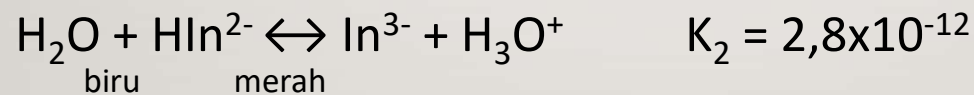
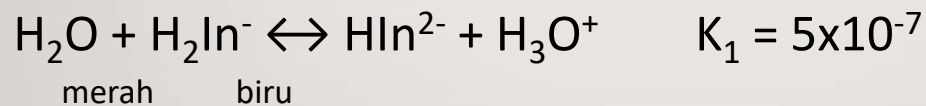
Merupakan indikator yang sering digunakan untuk titrasi Ca^{2+} pada pH = 12.

SYARAT-SYARAT INDIKATOR LOGAM

1. Stabilitas dari ikatan kompleks indikator-logam harus lebih rendah daripada ikatan kompleks logam-EDTA
2. Terjadi perubahan warna pada range pH yang ditetapkan, dimana terjadi pembentukan kompleks stabil
3. Perubahan warna terjadi oleh adanya indikator bebas dari kompleks logam dalam larutan, karena sejumlah ekuivalen EDTA ditambahkan untuk membentuk kompleks logam EDTe

Indikator untuk titrasi EDTA

- eriochrome Black T (EBT) dengan beberapa logam
-



- kompleks logam (M) dengan EBT berwarna merah yaitu sebagai H_2In^-
- kelebihan EDTA \rightarrow larutan jadi biru



- Kf MgIn (1×10^7) lebih stabil dari pada CaIn ($2,5 \times 10^5$), shg saat $\text{CaIn} \rightarrow \text{HIn}^{2-}$ terjadi sebelum equivalen

METODE-METODE TITRASI KOMPLEKSOMETRI DENGAN INDIKATOR LOGAM

1. Titrasi Langsung

Titration ini dapat dilakukan terhadap sedikitnya **25 kation dengan menggunakan indikator logam**. Pereaksi pembentukan kompleks, seperti sitrat dan tartrat, sering ditambahkan untuk pencegahan endapan hidroksida logam. Buffer $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ dengan pH 9 sampai 10 sering digunakan untuk logam yang membentuk kompleks dengan amoniak.

Analit ditambah dapar untuk menjaga pH dan dititrasi langsung dengan EDTA

Titration ini biasa 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

2. Titrasi Kembali (Titrasi tidak langsung)

Titrasi ini digunakan apabila **reaksi antara kation dengan EDTA lambat atau apabila indicator yang sesuai tidak ada**. EDTA berlebih ditambahkan berlebih dan yang bersisa dititrasi dengan larutan standar Mg dengan menggunakan calmagnite sebagai indicator. Kompleks Mg-EDTA mempunyai stabilitas relative rendah dan kation yang ditentukan tidak digantikan dengan magnesium. Cara ini dapat juga untuk menentukan logam dalam endapan, seperti Pb di dalam $PbSO_4$ dan Ca dalam $CaSO_4$.

Titrasi ini digunakan untuk **ion-ion logam yang mengendap pada pH titrasi**, reaksi pembentukan **kompleksnya berjalan lambat**. Contoh penentuannya ialah untuk penentuan ion Ni.

-
- Sejumlah EDTA yang diketahui konsentrasinya ditambahkan pada analit
 - **Harus ada EDTA berlebih setelah semua ion logam terikat**
 - Kelebihan EDTA dititrasi dengan ion logam sebagai larutan standar
 - Digunakan bila analit : Approach necessary if analyte:
 - **Mengendap dengan penambahan EDTA**
 - **Bereaksi lambat dengan EDTA**
 - **Terhambat oleh indikator**
 - Ion logam kedua tidak boleh menggantikan kompleks analit-EDTA

$$K_f(\text{analyte})\alpha_{Y^{4-}} > K_f(\text{second metal ion})\alpha_{Y^{4-}}$$

3. Titrasi Substitusi

Titration is useful when **there is no indicator suitable for metal ions** that is determined. An excess solution containing Mg-EDTA complex is added and metal ions, for example M^{2+} , displace magnesium from the EDTA complex that is relatively weak.

Titration is used for **metal ions that do not react completely with metal ion indicator that forms EDTA complex** that is more stable than metal ion complex, for example determination of calcium and magnesium ions.

- Digunakan untuk analit yang tidak ada indikator yang memuaskan
- Analit (M^{n+}) digunakan $Mg(EDTA)^{2-}$ sebagai pengganti, dan akan dilepaskan Mg^{2+} .

Requires: $K_{f(M^{n+})} \alpha_{Y^{4-}} > K_{f(Mg^{2+})} \alpha_{Y^{4-}}$



- Mg^{2+} yang dilepaskan kemudian dititrasi dengan larutan standar EDTA
 - Concentration of released Mg^{2+} equals $[M^{n+}]$

4. Titrasi Tidak Langsung

Titration ini beberapa jenis telah dilaporkan, antara lain penentuan sulfat dengan menambahkan larutan baku barium berlebihan dan menitrasi kelebihan tersebut dengan EDTA. Juga pospat sudah ditentukan setelah pengendapan sebagai MgNH_4PO_4 yang tidak terlalu sukar larut lalu menitrasi kelebihan Mg.

Titration ini dilakukan dengan cara, yaitu :

- a. Titrasi kelebihan kation pengendap (misalnya penetapan ion sulfat, dan fosfat).
- b. Titrasi kelebihan kation pembentuk senyawa kompleks (misalnya penetapan ion sianida).

5. Titrasi Masking Agents

- Reagen ditambahkan untuk bereaksi dengan logam yang dapat beraksi dengan EDTA



Al^{3+} is not available to bind EDTA because of the complex with F^{-}

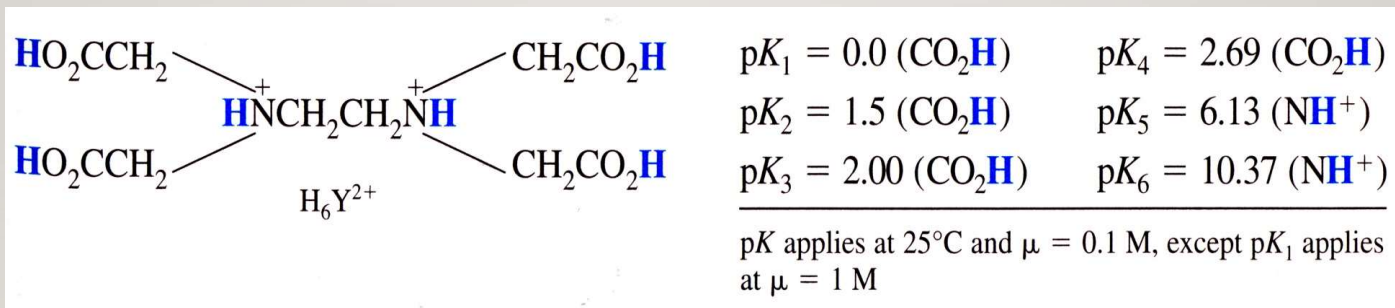
Requires: $K_{f(\text{AlF}_6^{3-})} > K_{f(\text{Al}(\text{EDTA}))}$

- Demasking: digunakan untuk melepaskan ion logam dari masking agent

Titration with EDTA (chelation)

EDTA : Ethylene diamine tetra acetic acid →

- paling banyak dipakai dalam titration complexometry
- memiliki 6 pasang elektron bebas pada 4 atom O dan 2 atom N, yang dapat terikat pada ion logam → high Kf & has 6 acid-base structures.

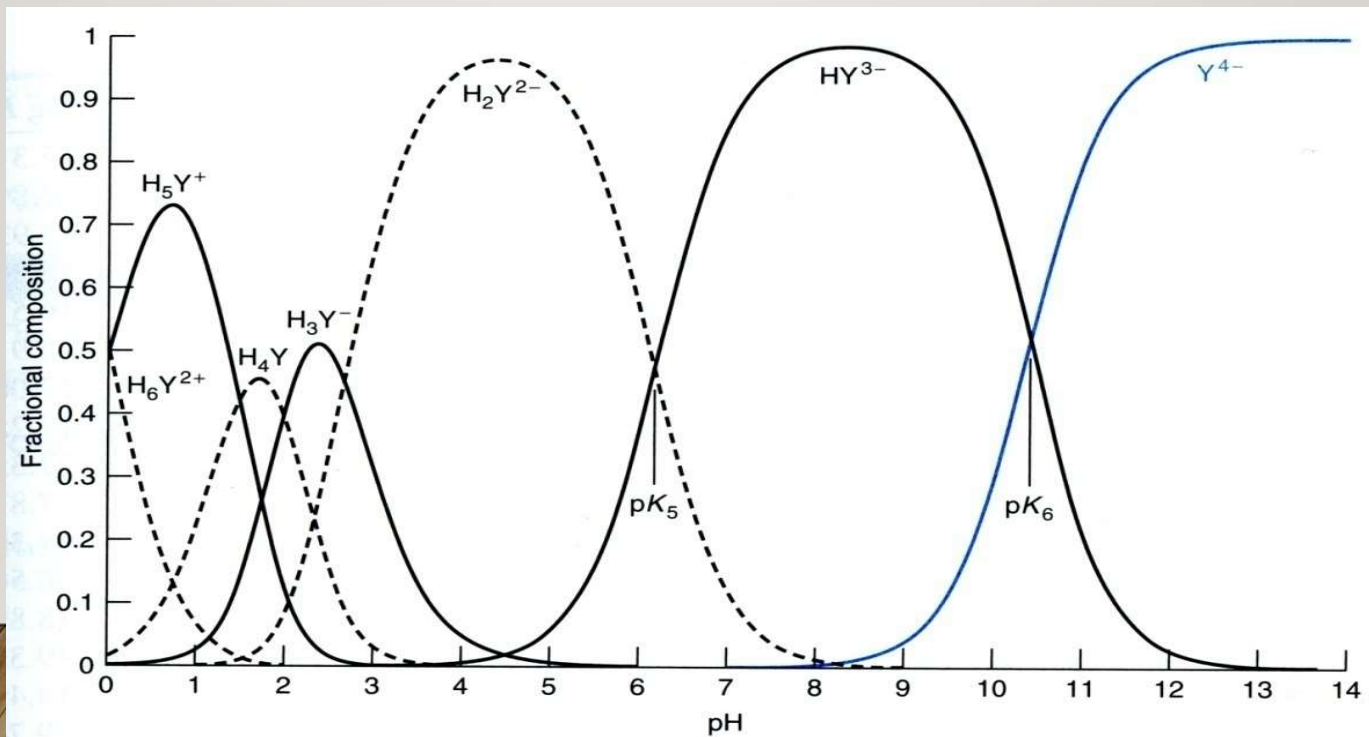


The compound is not soluble in water, but its salt form is soluble in water. EDTA → H_4Y

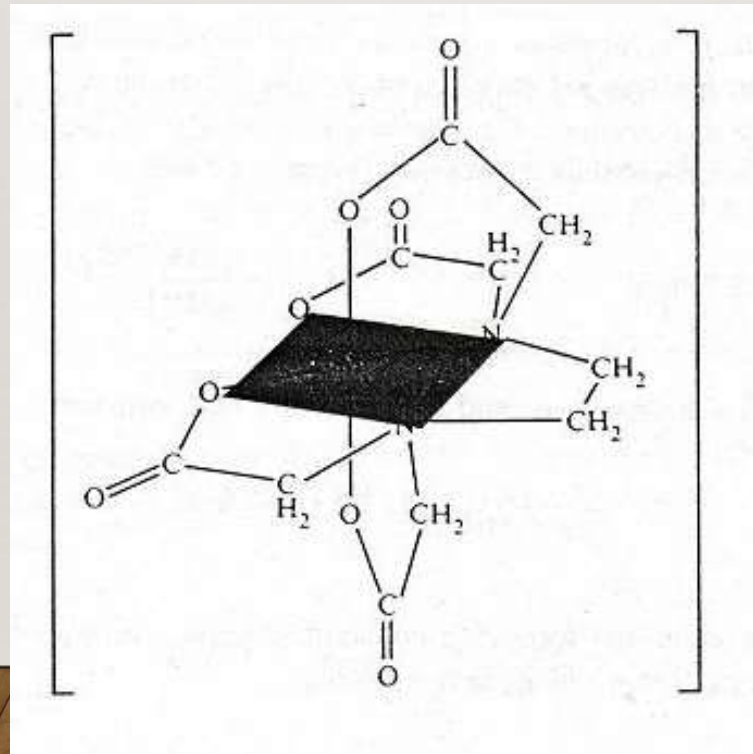
EDTA is sold in the form of $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with the name complexon III or tritriplex trilon B.

Bentuk-bentuk Asam-basa EDTA

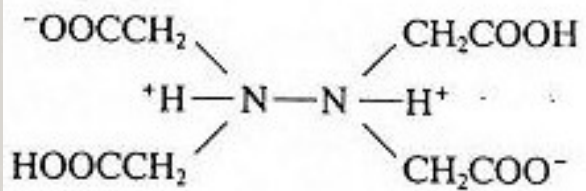
- EDTA dapat membentuk lebih dari 7 macam bentuk tergantung pada pH larutan.
- Bentuk paling umum adalah Y^{4-} yaitu yang paling sering bereaksi dengan ion logam.



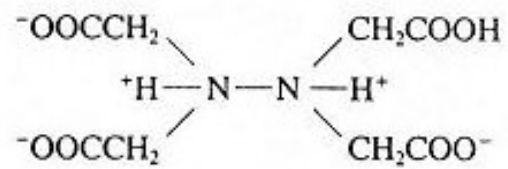
STRUKTUR KELAT LOGAM-EDTA



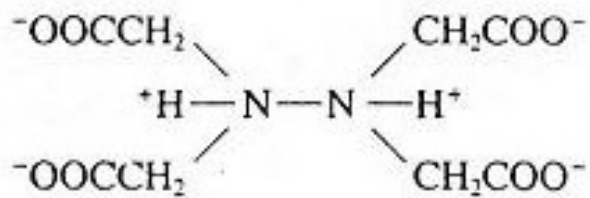
STRUKTUR H₄Y, DAN IONISASINYA



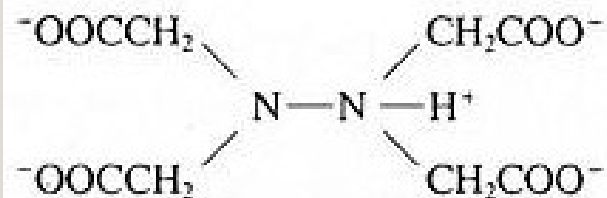
(a) H₄Y



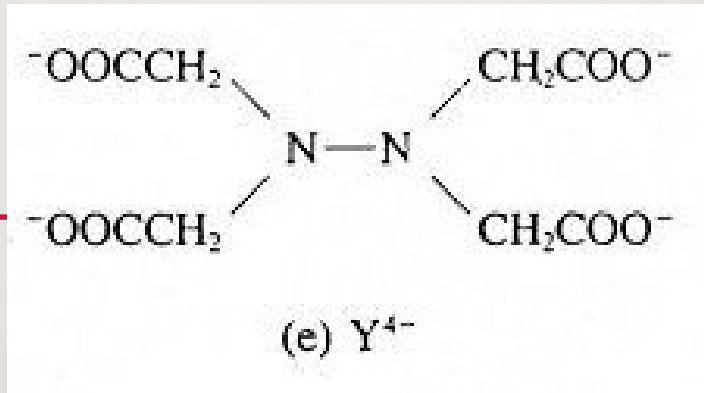
(b) H₃Y⁻



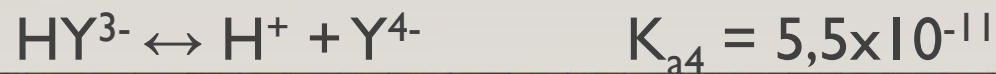
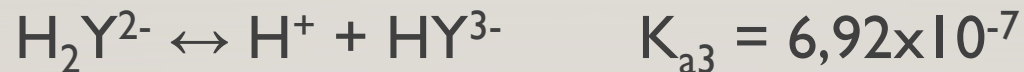
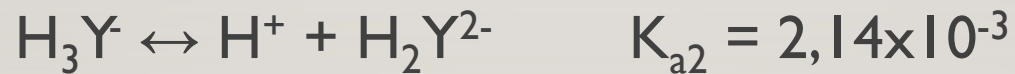
(c) H₂Y²⁻



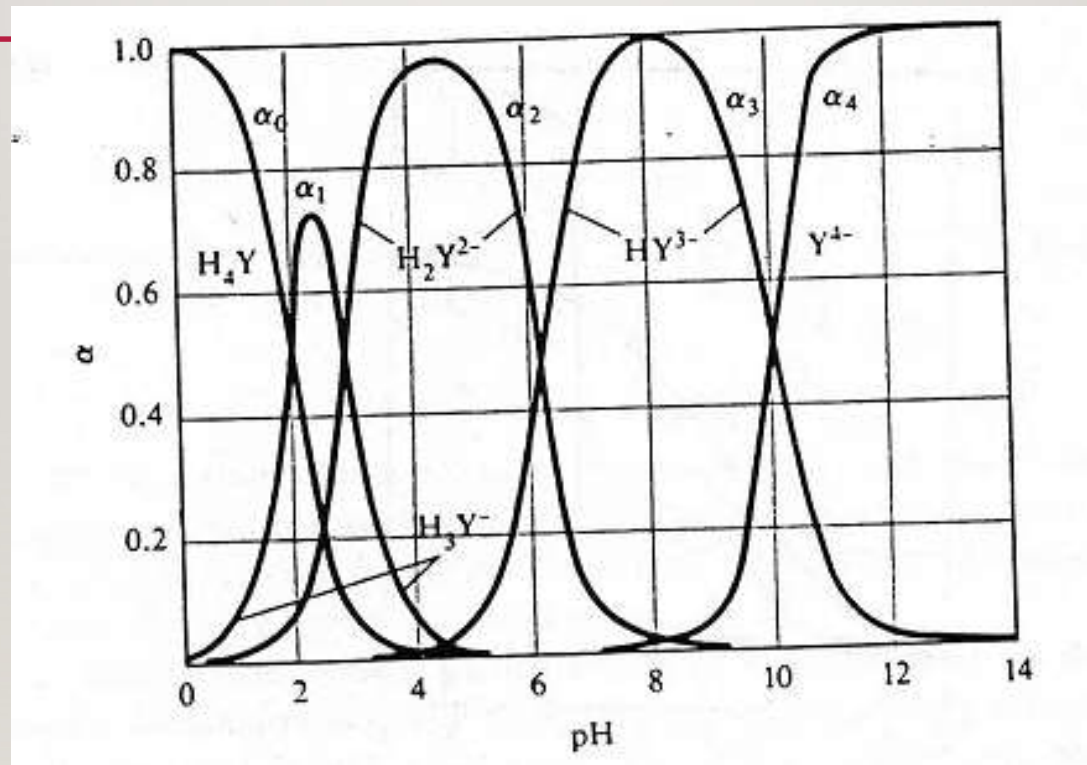
(d) HY³⁻



► Ionisasi EDTA / H_4Y



KOMPOSISI LARUTAN EDTA (H_4Y) SEBAGAI FUNGSI PH



TERIMA KASIH



ANALISIS OBAT DAN IDENTIFIKASI GUGUS FUNGSI

ANALISIS SENYAWA OBAT

Analisis senyawa obat adalah suatu proses yang digunakan untuk menentukan komposisi dan karakteristik suatu obat atau bahan kimia yang digunakan dalam industri farmasi

Analisis Kualitatif

- Melakukan identifikasi dan karakterisasi senyawa obat

Analisis Kuantitatif

- Menentukan jumlah (kadar) absolut atau relative senyawa obat

Analisis struktural

- Penentuan letak & pengaturan ruang tempat atom serta identifikasi gugus² karakteristik (gugus fungsional).

OBAT

- **Bahan baku** obat (*Bulk drug*)
- **Sediaan obat** (*Drug dosage form*)
- **Obat dalam cairan badan** (*Drug in body fluid*)

Bahan Kimia

- Mutu **teknis** (*Technical grade*)
- Mutu **farmasetik** (*Pharmaceutical grade*)
- Mutu **pro-analisis** (*Pro analytical grade*)

Pembagian senyawa obat



BAHAN OBAT



SENYAWA ANORGANIK

NETRAL

ASAM

BASA

GARAM ANORGANIK

SENYAWA ORGANIK

ASAM LEMAH

MOLEKUL NETRAL

GARAM ORGANIK

BASA LEMAH

PERBEDAAN SENYAWA ORGANIK DAN ANORGANIK :

Senyawa Organik	VS	Senyawa Anorganik
Senyawa organik adalah senyawa yang pada dasarnya memiliki atom karbon dalam struktur bersama dengan atom seperti hidrogen, nitrogen, dan oksigen.		Senyawa anorganik adalah senyawa yang pada dasarnya tidak memiliki atom karbon dalam strukturnya.
Senyawa organik terutama menunjukkan ikatan kovalen.		Senyawa anorganik menunjukkan ikatan ionik bersama dengan ikatan kovalen.
Senyawa organik pada dasarnya memiliki atom hidrogen C dan H.		Senyawa anorganik dapat memiliki atom apa pun kecuali C dan H yang langsung terikat bersama.
Sebagian besar senyawa organik tidak berwarna.		Sebagian besar senyawa anorganik berwarna-warni.
Sebagian besar senyawa organik tidak larut dalam air karena hidrofobitasnya.		Sebagian besar senyawa anorganik dapat larut dalam air karena adanya ikatan ion.

Bahan Baku Obat

Berasal dari **hasil proses**

- **Isolasi** dari **tanaman, hewan, dan pelikan**
- **Sintesis**
- **Enzimatik**
- **Bioteknologi**

Kemurnian Obat

- Obat dikatakan **murni**
→ **memenuhi syarat** yang ditetapkan **Farmakope**
- Sumber **ketidakmurnian**
→ cara pembuatan, proses degradasi, kontaminasi

METODE IDENTIFIKASI OBAT

Farmakope Indonesia menggunakan metode

- Spektrofotometri **Infra Merah**
- Spektrofotometri **Ultra Violet**
- Reaksi kimia

berupa : **reaksi warna** dan **reaksi pengendapan**

- Titik/Jarak lebur
- **Mikrokristal**



TAHAP IDENTIFIKASI OBAT SECARA KONVENSIONAL

1. Uji Pendahuluan

meliputi : a. Penyanderaan/penginderaan (**organoleptik**) yaitu mengidentifikasi sifat fisik obat menggunakan indera untuk menentukan bentuk, warna, bau, dan rasa obat b. **Penentuan sifat-sifat fisika, seperti kelarutan**, penentuan titik lebur, dan titik didih, c. Pengujian **derajat keasaman obat** menggunakan tes keasaman d. Penentuan **unsur-unsur obat**

2. Penentuan **gugusan fungsional** yang khas (uji golongan)
3. Penentuan jenis zat berdasarkan **reaksi-reaksinya** dengan pereaksi tertentu dan pengamatan bentuk kristal menggunakan mikroskop.

SISTEMATIKA UJI OBAT

I. Uji organoleptis

- dilakukan menggunakan Indra, antara lain dengan me-raba, me-rasa, dan mem-bau
- hasil yang diperoleh dijadikan “petunjuk pendahuluan”

II. Uji kelarutan

- Dalam pelarut organik (alkohol, eter) dan pelarut anorganik (air, asam, basa)

III. Uji pengarang dan pemijaran

- Untuk menentukan apakah sampel berupa zat organik atau anorganik
- Untuk menguji keberadaan kation dalam sampel

HASIL PENGARANGAN DAN PEMIJARAN

A. Warna hitam pada permulaan pengarangan

Zat organik mempunyai unsur C dan berwarna **hitam pada permulaan pengarangan**

Jika warna hitam menjadi hilang jika ditambah $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \rightarrow (-)$ unsur karbon dan $(+)$ oksida-logam

Jika **tetap berwarna hitam jika ditambah $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \rightarrow (+)$ unsur karbon**

B. Hasil pemijaran berupa **bermacam-macam warna**

- sisa putih : Na, K, Ca, Ba, Mg, Al, Zn
- sisa coklat : Fe
- sisa kuning : Bi, Pb
- sisa hitam : Cu, Mn
- Na, K sebagai garam karbonat

IV. Penyelidikan

A. Penyelidikan Unsur/Elemen yang terdapat dalam sampel

Obat → senyawa organik,
→ biasanya memiliki unsur C, H, O, N, S, dan halogen

- I. Uji “positif” untuk unsur karbon (C) :
 - a. Pada pemanasan/pengarangangan → hitam
 - b. Dengan reaksi Panfield :
Sampel + Pb-kromat → timbul gas
Gas + air barit → keruh

2. Uji “positif” untuk unsur **N, S, P dan Halogen**

a. Dengan reaksi **Lassaigne-Castellane**

Prosedur analisis :

Sampel + pereaksi [$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3$ — (2:1)] dicampur, dipanaskan, dan dipijar dalam tabung kapiler. Hasil pemijaran dimasukkan dalam akuades, digerus, dan disaring.

1). Filtrat + HCl + FeSO_4 padat

Jika timbul warna biru berlin → (+) **nitrogen**

2). Filtrat + Pb-asetat

Jika timbul warna hitam → (+) **sulfur**

3). Filtrat + HNO_3 + AgNO_3 , dipanaskan

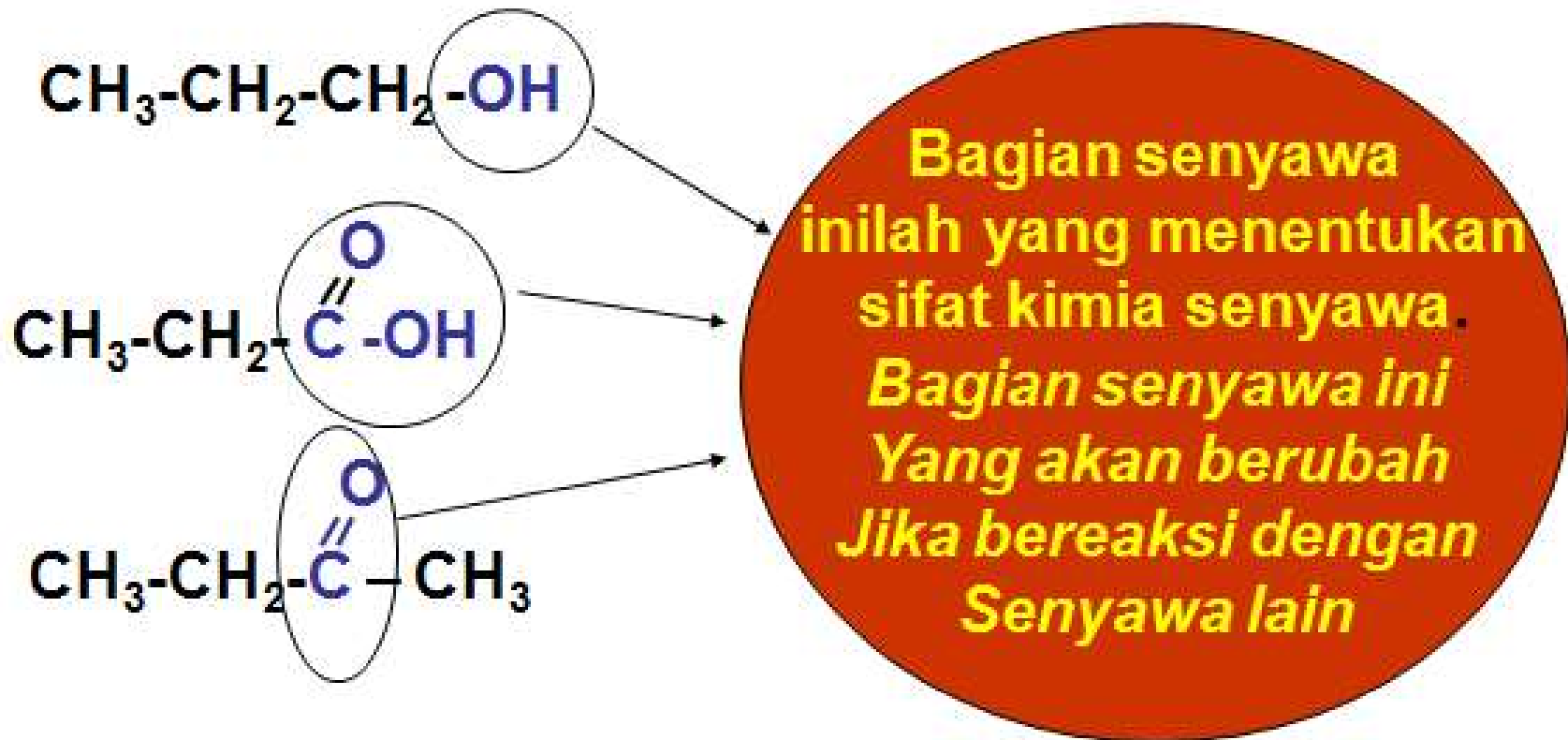
Jika timbul endapan → (+) **halogen**

4). Filtrat + HNO_3 + Amm molibdat

Jika timbul endapan kuning → (+) **fosfor**

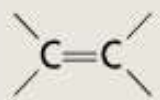


Gugus fungsi senyawa organik



Functional Group

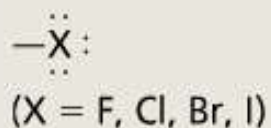
Name



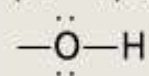
Carbon-carbon
double bond



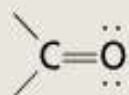
Carbon-carbon
triple bond



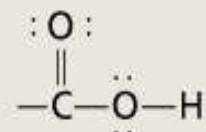
Halogen



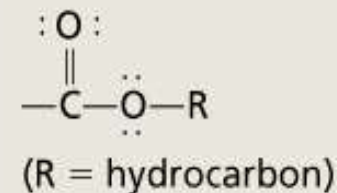
Hydroxyl



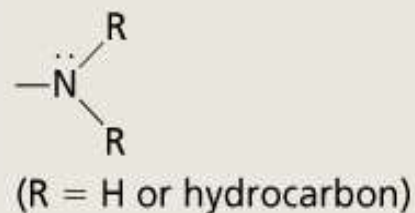
Carbonyl



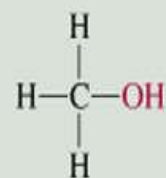
Carboxyl



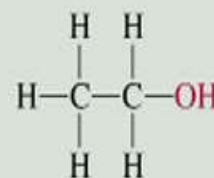
Ester



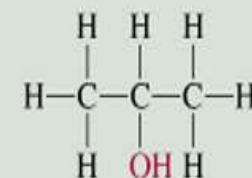
Amine



Methanol
(methyl alcohol)



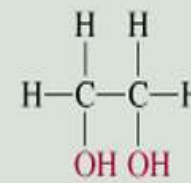
Ethanol
(ethyl alcohol)



2-Propanol
(isopropyl alcohol)



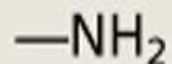
Phenol



Ethylene glycol

Functional Group

Name



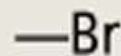
Amino



Fluoro



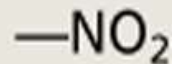
Chloro



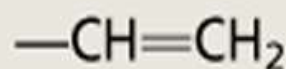
Bromo



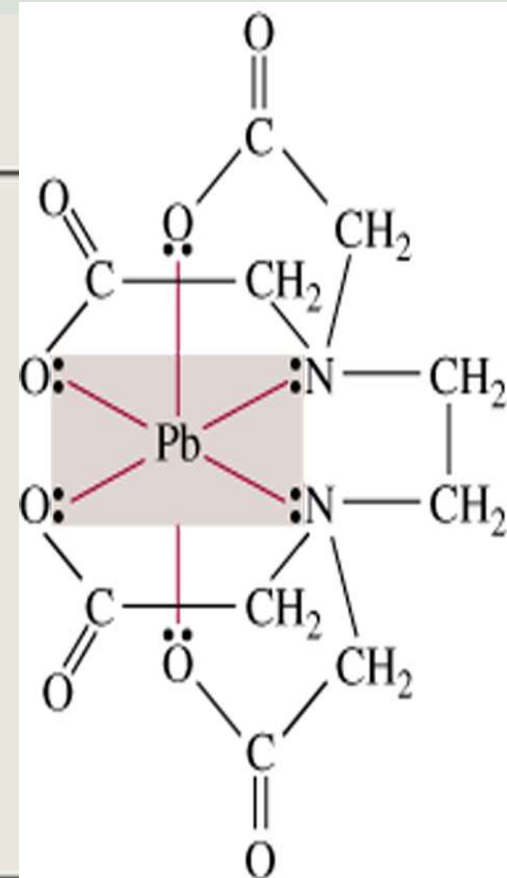
Iodo



Nitro



Vinyl



B. Penyelidikan Gugus yang terdapat dalam sampel

1. Ikatan rangkap

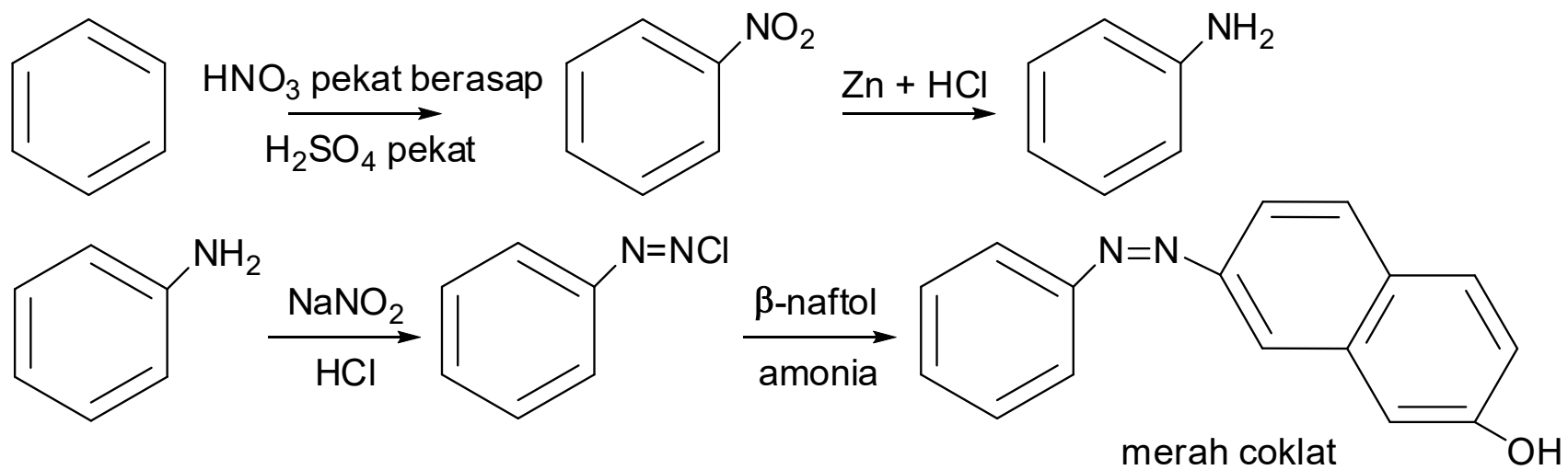
- Dengan reaksi Bayer (proses oksidasi)
Sampel + aquades + Na_2CO_3 , dan dialirkan KMnO_4 melalui dinding tabung.
Jika warna ungu jadi hilang \rightarrow (+) ikatan rangkap
- Dengan menambah aqua bromat pada larutan zat dalam akuades (proses addisi)
Jika warna coklat menjadi hilang \rightarrow (+) ikatan rangkap

2. Inti benzen

Sampel +HNO₃ pekat berasap, dengan katalisator H₂SO₄ pekat, dipanaskan hati-hati. Sisa dilarutkan dalam alkohol + HCl dan butiran Zn dengan sedikit pemanasan (direduksi)

Setelah dingin, + larutan NaNO₂ 1% + larutan β-naftol 1% dalam amonia. Jika terbentuk cincin warna merah coklat pada perbatasan dua cairan
→ (+) inti benzen

Reaksi :



3. Gugus hidroksil (-OH)

- Dengan reaksi Rosenthaler

Sampel + asam sulfanilat ditetesi HCl + NaNO₂ + NaOH → merah

Jika sampel berupa **alkohol aromatis**

→ warna merah lebih lama, digojog dengan amil alkohol (eter) warna merah akan masuk

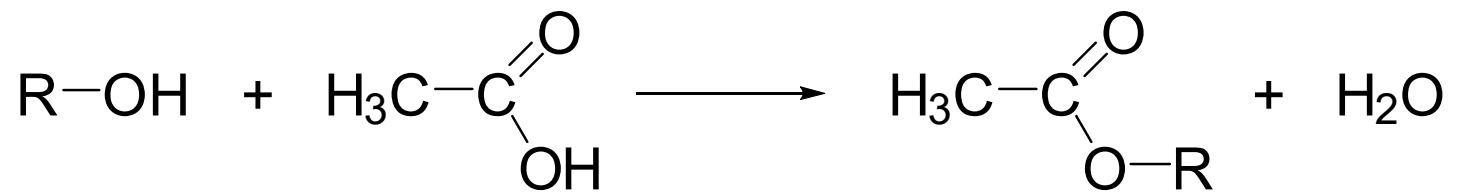
Jika sampel berupa **alkohol alifatik**

→ warna merah cepat hilang, digojog dengan amil alkohol (eter) warna merah tidak masuk

- Dengan reaksi esterifikasi

Sampel + asam (salisilat atau asetat) + H_2SO_4 ,
dipanaskan, ditambah akuades \rightarrow berbau khas

Reaksi :



* Reaksi uji untuk berbagai jenis alkohol alifatis

- Alkohol **primer**

Sampel + beberapa tetes KMnO_4 1% + beberapa tetes H_2SO_4 4N, dan ditetesi pereaksi Schiff \rightarrow ungu

- Alkohol **sekunder**

Sampel + aqua bromata, dipanaskan di atas *water bath* hingga warna Br (kelebihan) hilang. Kemudian + Na-nitroprusid + NH_4Cl + NH_4OH \rightarrow ungu hingga biru

- Alkohol **tersier**

Pereaksi Deniges dipanaskan dalam tabung reaksi, kemudian + sampel. Setelah didinginkan, jika larutan berwarna abu-abu \rightarrow (+) (reaksi Legal Lothera)

- Alkohol **polivalen**

Sampel + NaOH/KOH , kemudian ditetesi larutan CuSO_4 sangat encer \rightarrow ungu/biru (reaksi Cupriphyl)

4. Gugus **fenol** dan alkohol aromatis

Sampel + FeCl_3 → **ungu**

5. Gugus karbonil

Gugus karbonil : **aldehid** dan **keton**

Sampel + pereaksi pembentuk kristal hidrazon,
dipanaskan, didinginkan → kristal hidrazon

Bentuk kristal hidrazon dari gula, glukosa, dan fruktosa dapat diamati dengan mikroskop

Uji gugus **aldehid**

dapat dilakukan dengan pereaksi Fehling, Schiff, Tollens, Nessler, dan Resorsinol 1%

Uji gugus **keton**

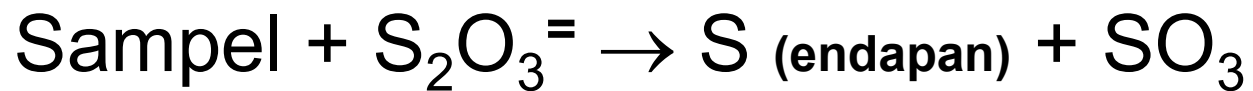
dapat dilakukan dengan menambah sampel dengan beberapa tetes Na-nitroprusid dan NH_4SO_4 , kemudian + amonia dan dibiarkan beberapa mnt(dibantu pemanasan lemah)

→ violet → biru (setelah beberapa lama) → tidak berwarna

6. Gugus karboksil

a. Gugus karboksil yang bersifat asam + basa berlebih (+ indikator : PP) → merah

b. Sifat asam gugus karboksil
→ melepaskan sulfur dari tiosulfat



c. Gugus karboksil + alkohol → ester

7. Gugus amina

Gugus amina : amin primer, sekunder, dan tersier

Reaksi umum identifikasi gugus amina

- * Melepaskan NH_3 jika dipanaskan dengan NaOH . (NaOH dapat diganti dengan MgO)
 - NH_3 mem-biru-kan kertas lakmus merah
 - NH_3 + pereaksi Nessler \rightarrow coklat

Pertanyaan :

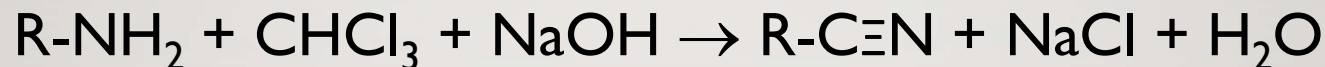
- Gimana ya struktur umum untuk gugus amin primer, amin sekunder dan amin tersier itu ?
- NH_3 apa termasuk gugus amin primer ?
- Kertas lakmus itu apa ? Kok bisa jadi merah dengan NH_3 ?

a. Gugus **amin primer**

Identifikasi :

1). Reaksi isonitril

sampel + kloroform + beberapa tetes
spiritus + NaOH, dipanaskan sedikit
→ bau isonitril



Reaksi ini berguna untuk senyawa alifatis
maupun aromatis

Pengganggu : karboksil, sulfon dan OH fenolik

Reaksi lain :

= dengan asam nitrat → N_2

= reaksi Ehrlich (aromatis)

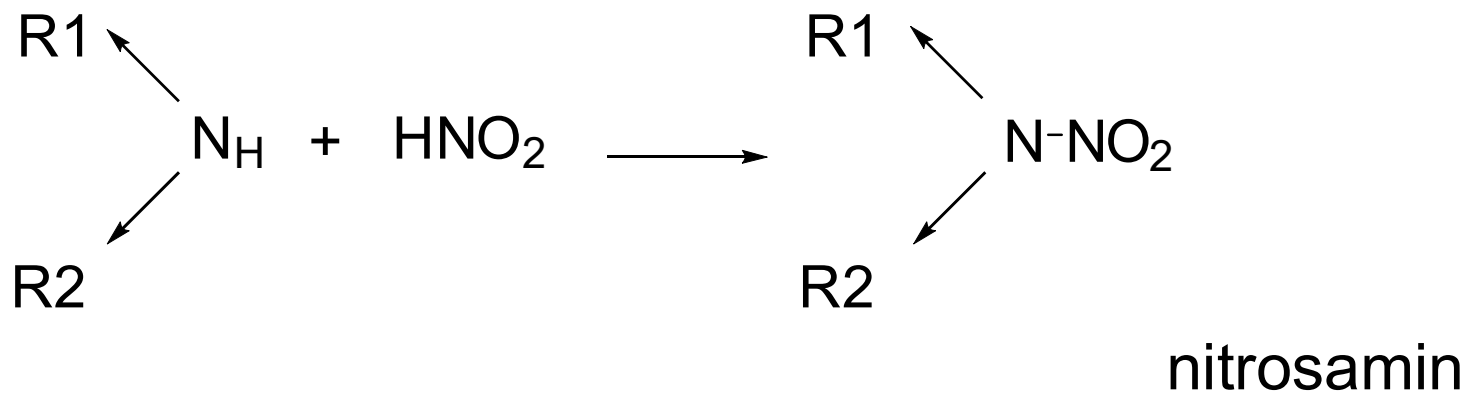
- Sampel + DAB + HCl → merah jingga

DAB = dimetil amino benzaldehid

b. Gugus **amin sekunder**

Identifikasi :

sampel + asam nitrit ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$)
→ kuning merah



Nitrosamin + difenilamin + H_2SO_4 pekat →
biru

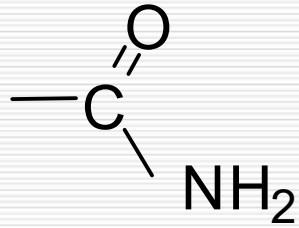
c. Gugus **amin tertier**

Identifikasi : dengan asam nitrit

Membedakan amin primer, sekunder dan tersier

- * + aqua + aseton + Na-nitroprusid
 - primer → merah violet
 - sekunder → kuning
 - tersier → kuning
- + akuades + asetaldehid + Na-nitroprusid
 - primer → kuning coklat
 - sekunder → biru → kuning
 - tersier → kuning coklat

Amida



Reaksi Biuret

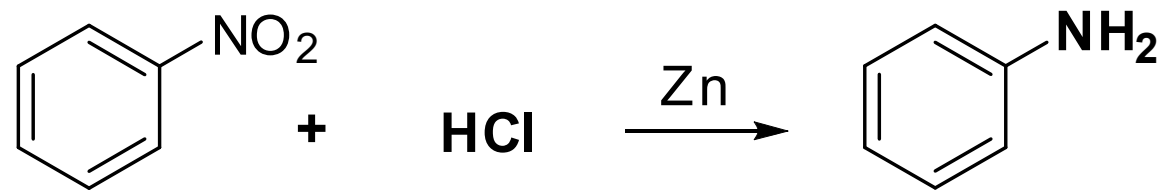
Zat + NaOH + CuSO₄ encer → coklat

Hidrolisa

NH₃ yang terjadi dapat dikenali

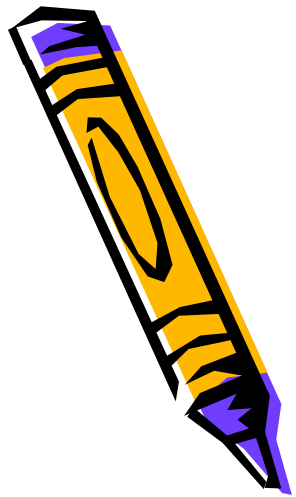
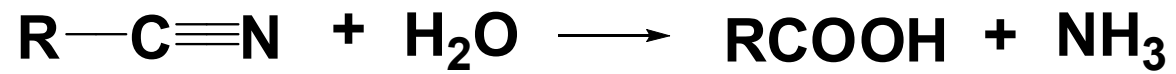
Nitro

- Direduksi dengan Zn dan HCl



Karbonitril

- Hidrolisa





TITIK LEBUR

Titik lebur	senyawa	titik eutektikum	
		benzanillida	salofen
173	Allobarbital	144	158
173	dietilguanidin	128	120
173	dulsin	140	153
170-174	Advofenium Cl	138	144
170-174	klorprokain HCl	144	157
170-174	ergotamin	135	150



LANJUTAN TITIK LEBUR

- Tiap padatan, punya titik lebur or suhu lebur
- Senyawa murni → titik lebur
- Obat sintetis → tidak murni farmakope → jarak lebur
- Titik lebur : suhu dimana seluruh senyawa melebur
- Jarak lebur : suhu mulai melebur sampai seluruh zat melebur
- Titik eutektikum : suhu dimana seluruh campuran
melebur

IDENTIFIKASI KATION & OBAT

- Untuk identifikasi kation or logam, simak kembali materi kuliah bu Any : pemisahan kation (bagian reaksi penegasan)
- Identifikasi obat disini hanya diwakili oleh reaksi2 khusus (karena keterbatasan waktu)
- Materi lain bisa dipelajari sendiri di buku2 acuan.

Uji Reaksi dalam obat

□ Reaksi murexid

→ positif untuk senyawa **purin**
(teofilin, teobromin, kofein)

Cara uji :

zat + 1,5 ml H_2O_2 + 5 tts H_2SO_4 pekat
panaskan hingga kering. Sisa + bbrp
tetes amoniak 6N → **merah ungu**

REAKSI ZWIKKER

- Positif untuk : *barbiturat, glutetimida, hidantoin, beberapa sulfonamida, purin*

Cara uji :

Zat dlm plat tetes + 10 tts pereaksi Zwikker I,
+ 2 tts Zwikker II → ungu

Nb: zwikker I = kobal(II)nitrat 1% dalam metanol
zwikker II= piridin 10% dalam metanol

Reaksi Vitali-Morin

Zat + 0,5ml HNO₃ berasap diuapkan di atas tangas air hingga kering, dinginkan. Sisa yang berwarna kuning + 5 ml aseton tetesi 1 ml KOH-etanol 0,1N → warna

Warna yang timbul	Senyawa
Biru – ungu	Atropin, Skopolamin-N-butilbromida
Merah – ungu	Tetrakain, Strikhnin, Amitriptilin
Merah darah	Bamipin, Imipramin, Asam mefenamin
Merah	Niklosamida, Fenprokumon, Desipramin
Merah – coklat	Antazolin, Alprenolol, Trimetropim, Warfarin
Merah karmin tua	Propifenazon, Tolbutamida
Merah jingga	Fisostigmin, Parazin, Promazin
Endapan merah jingga	Asam salisilat, Salisilat
Jingga	Prometazin, Klorpromazin, Karbokromen
Endapan jingga- coklat	Fenoksimetilpenisilin
Hijau	Lidokain
Ungu → hijau → jingga	Propanolol

REAKSI UNTUK STEROID

- Salkowski

zat dalam CHCl₃ + 3-5 ml H₂SO₄ pekat → lapisan kloroform berwarna merah

- Lieberman-Burchard

Zat dalam kloroform + 10 tetes asam asetat anhidrad + 3 tetes as sulfat pekat → warna biru hingga hijau

SIFAT FISIKO KIMIA OBAT

PEMBAGIAN SENYAWA OBAT

2



BAHAN OBAT



SENYAWA ANORGANIK

NETRAL

ASAM

BASA

GARAM ANORGANIK

SENYAWA ORGANIK

ASAM LEMAH

MOLEKUL NETRAL

GARAM ORGANIK

BASA LEMAH

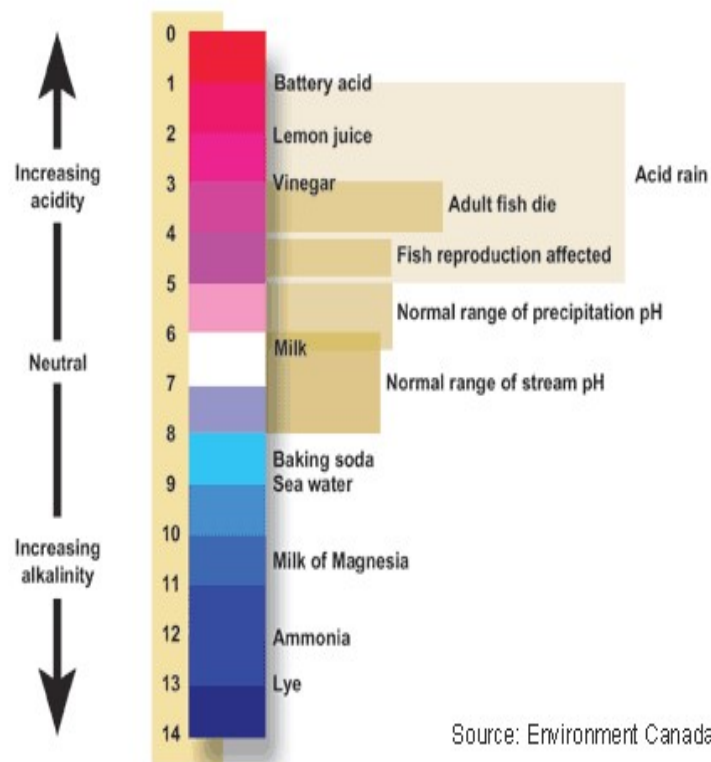
SIFAT FISIKA-KIMIA MOLEKUL OBAT

- Sifat **fisika** molekul obat seperti pH, pKa dan koefisien partisi
- Sifat **kimia** berkaitan dengan reaksi-reaksi degradasi suatu obat secara kimiawi memegang peranan penting dalam mendesain metode analisis : hidrolisis dan oksidasi
- Gabungan beberapa gugus fungsional dalam satu molekul obat akan menentukan keseluruhan sifat-sifat molekul obat tersebut.

ASAM DAN BASA

4

Teori	Asam	Basa
Arhenius Bronsted Lewis	Donor (H ⁺) dalam air Donor proton Akseptor pasangan elektron	Donor hidroksida (OH ⁻) dalam air Akseptor proton Donor pasangan elektron



Dari persamaan:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Kedua ruas dikali $-\log$:

$$-\log K_w = -\log [H^+][OH^-]$$

Dengan $p = -\log$ maka $pK_w = pH + pOH$

Pada suhu kamar, harga $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ($pK_w = 14$) maka

$$pH + pOH = 14$$

TEORI ARRHENIUS

- Asam



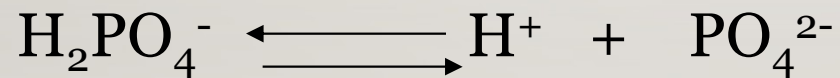
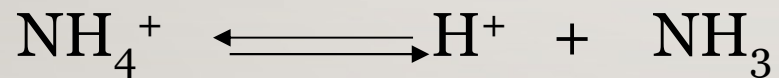
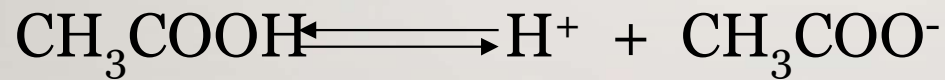
- Basa



Teori ini terbatas hanya untuk senyawa anorganik dalam pelarut air.

TEORI BRONSTED-LOWRY

- Asam : **Donor proton**



- Basa : **Akseptor proton**

PH ASAM KUAT DAN BASA KUAT

- $\text{pH} = -\log \text{H}^+$

- $\text{pOH} = -\log \text{OH}^-$

- Contoh

Berapa pH larutan HCl 0,1 M

Berapa pH larutan NaOH 0,1 M

PH ASAM LEMAH DAN BASA LEMAH

- Asam lemah tdk terionisasi sec sempurna dan berada dlm kesetimbangan dengan asam yang tidak terionisasi.
- **Tetapan disosiasi asam (K_a)**

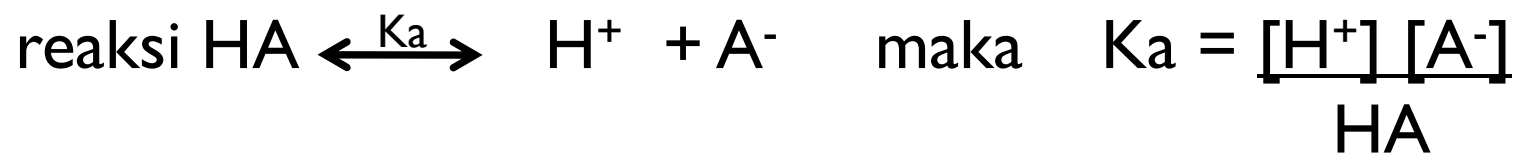


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{\text{HA}}$$

PKA DAN KEKUATAN ASAM-BASA

- Reaksi suatu larutan tergantung pada tetapan disosiasi asam (K_a) dan tetapan disosiasi basa (K_b).
- Suatu larutan bereaksi netral jika $K_a = K_b$, bereaksi asam jika $K_a > K_b$, dan bereaksi basa jika $K_b > K_a$.
- Untuk asam : semakin kecil nilai pK_a maka asam tersebut semakin kuat, dan sebaliknya.
- Untuk basa : semakin besar nilai pK_a maka basa tersebut semakin kuat, dan sebaliknya

$$pK_a = -\log K_a = \log (1 / K_a)$$



PERSAMAAN HENDERSON-HASSELBALCH

Digunakan untuk menghitung pH larutan buffer.

Diturunkan dari persamaan :



- $$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

- Dapat disusun ulang menjadi :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

CONTOH 1

- Jika asam asetat ($pK_a=4,76$) dalam larutan pH 4,76. **Hitung derajat ionisasinya.**
-

- Maka menurut persamaan **Handerson-Hasselbalch**



$$\text{pH} = 4,76 + \log (\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH})$$

- Dari persamaan untuk asam asetat ini, maka kita dapat menentukan **derajat ionisasi asam asetat pada pH tersebut**, yaitu :

$$4,76 = 4,76 + \log (\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\log (\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0$$

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^0 = 1$$

Ionisasi molekul obat

- **Ionisasi** (dinyatakan sebagai pK_a) merupakan sifat penting struktur elektronik, karena mempengaruhi **absorpsi** dan kemampuan obat **menembus** membran sel.
- Transport obat selama fase farmakokinetika ditentukan oleh peningkatan **kelarutan** bentuk ionik dan peningkatan kemampuan bentuk anionik **berpenetrasi** ke dalam lapisan lipid bilayer membran.
- Obat harus **menembus** banyak barrier lipid sebelum mencapai reseptor di sisi aktifnya.

Ionisasi Molekul Obat

- Nilai Pka suatu molekul obat terkait dengan formulasi obat dan dalam desain metode analisis untuk penentuan kadarnya.

Persamaan untuk menghitung persentase ionisasi asam dan basa adalah:

1. Asam

$$\% \text{ ionisasi: } = \frac{10^{\text{pH}-\text{pKa}}}{1+10^{\text{pH}-\text{pKa}}} \times 100 \%$$

2. Basa

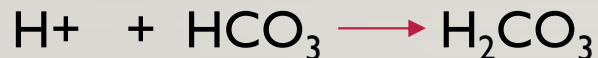
$$\% \text{ ionisasi: } = \frac{10^{\text{pKa}-\text{pH}}}{1+10^{\text{pKa}-\text{pH}}} \times 100 \%$$

BUFFER

- *Buffer* dapat dibuat dari **asam atau basa lemah yang dikombinasikan dengan asam atau basa kuat.**

Contoh : natrium asetat/asam asetat

- *Buffer* digunakan untuk mempertahankan pH larutan dalam range yang **sempit**.
- *Buffer* berperan penting dalam sistem kehidupan, misalnya plasma manusia dibuffer pada pH 7 oleh sistem bufer asam carbonat/bicarbonat. Misal :dalam plasma darah terlaru H_2CO_3 dan NaHCO_3 , Jika ada ion H^+ masuk dalam darah, maka ion H^+ akan dicegat oleh ion HCO_3^- dari NaHCO_3 sehingga terjadi reaksi



Jika ada ion OH^- masuk kedalam darah maka ion OH^- akan dicegat oleh H_2CO_3 dan terjadi reaksi



BUFFER

- Larutan yang mengandung campuran asam lemah dengan garamnya. CH_3COOH dengan CH_3COONa
-

H_3PO_4 dengan Na_3PO_4

- Larutan yang mengandung campuran basa lemah dengan garamnya. Misal: NH_4OH dengan NH_4Cl

pH larutan Bufer

Untuk campuran **asam lemah dengan garamnya**

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{\text{mmol garam}}{\text{mmol asam}}$$

Untuk campuran **basa lemah dengan garamnya**

$$\text{pOH} = \text{pKa} + \text{Log} \frac{\text{mmol garam}}{\text{mmol asam}}$$

CONTOH SOAL

50 mL larutan NH_4OH 0,01 M ($K_b = 10^{-6}$) dicampurkan dengan 100 mL larutan NH_4Cl 0,5M. Hitung pH Larutan.

Buffer Solution:

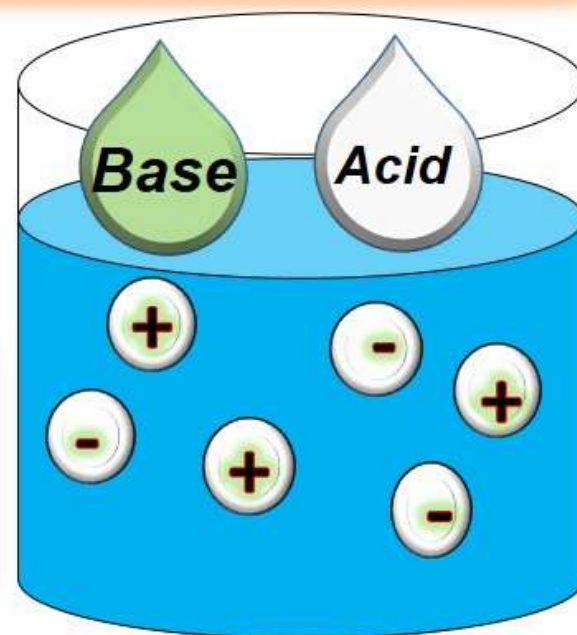
Subscribe Now
DIGITAL KEMISTRY

A solution which resist a changes in pH when a small amount of a strong acid or a strong base is added to it, is a buffer solution.

pH remains unchanged



By the addition of a small amount of strong acid / base



BUFFER...

- Buffer digunakan dalam beberapa bidang dalam kimia analitik

misalnya : pembuatan fasa gerak pada sistem KCKT, dan ekstraksi obat dalam larutan air.

BUFFER...

- Larutan buffer yang sederhana dibuat dari campuran asam/basa lemah dengan basa atau asam kuat.
- buffer Na-asetat/asetat yang dibuat ; dengan menambahkan NaOH ke dalam larutan asam ásetat sampai pada pH yang diperlukan.
- Range pH buffer adalah : $pK_a \pm 1$
misal : pK_a asam asetat = 4,76 maka range pH buffer :
.....

Buffer Solution: Types, Properties, and Uses

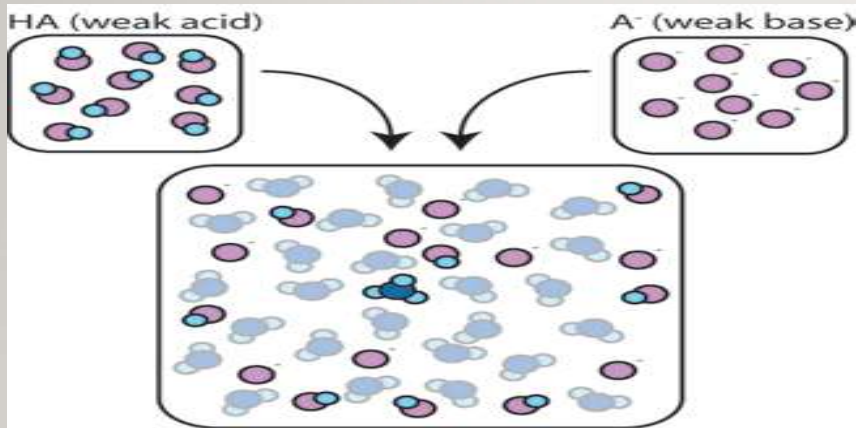


relatively high
concentration
of ethanoic acid

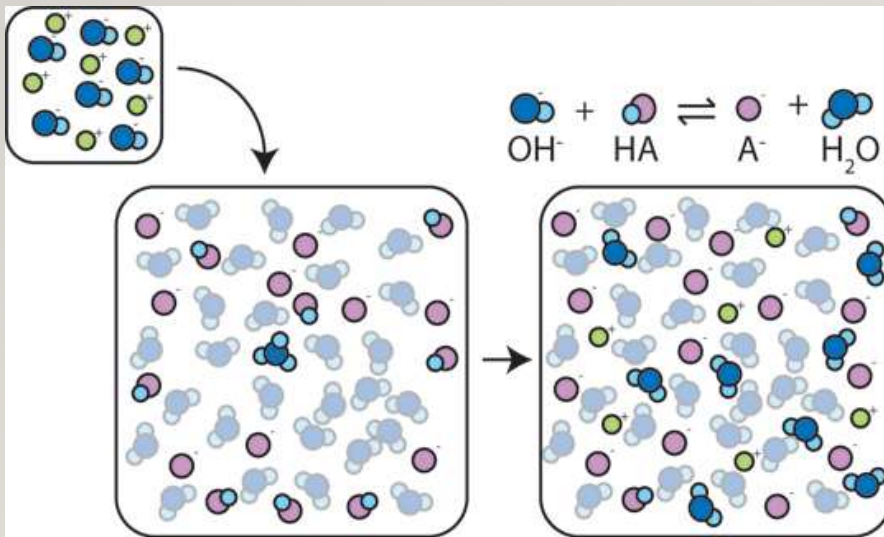
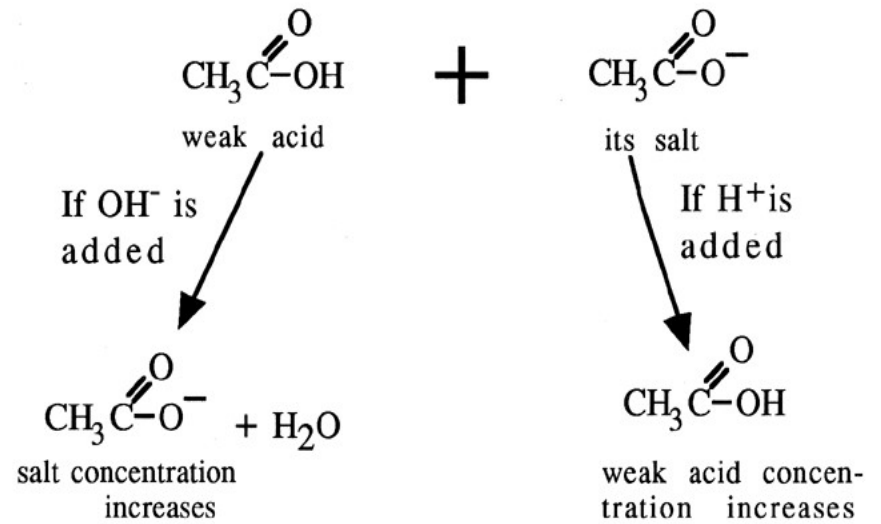
relatively high
concentration
of ethanoate ions

Buffer Solution is a water-based solvent-based solution composed of a weak acid and its conjugate base, or a weak base and its conjugate acid. They are resistant to pH changes.

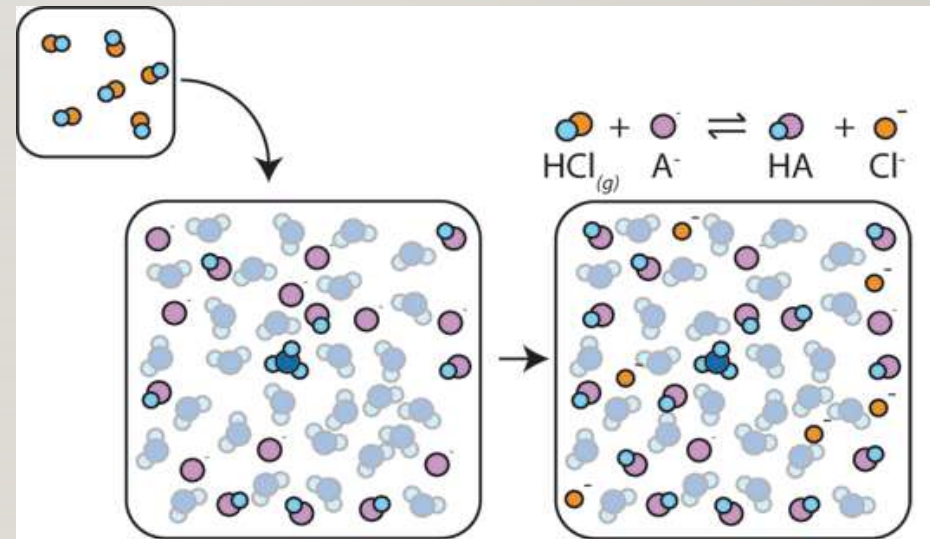
LARUTAN BUFER



buffer solution resists marked changes in pH that would otherwise result from addition of an acid or base.



If a strong base is added to a buffer



If a strong acid is added to a buffer

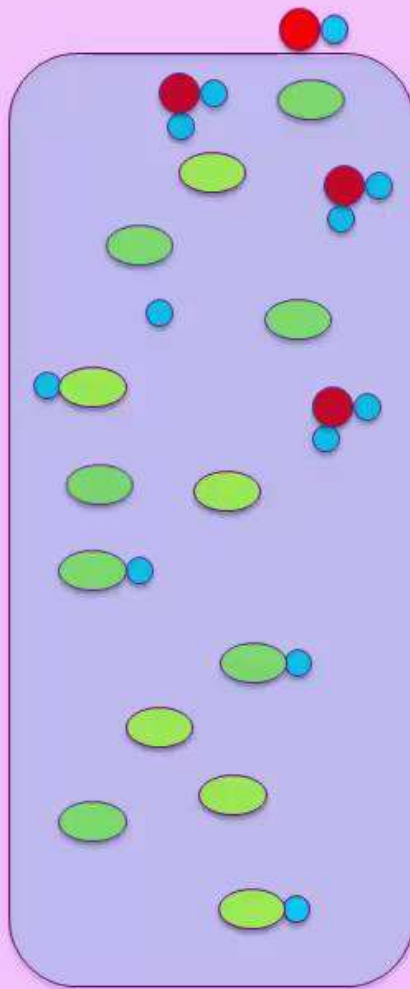
Buffer

Henderson Hasselbalch Equation

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{conj. base}]}{[\text{acid}]}$$

The pKa of
the HA get's
you close to
target pH

The Concentration
of acid [HA] gives
you buffering
capacity for base



● = OH²⁻ ● = H⁺

● = C₂H₃O₂⁻

HIDROLISIS GARAM

- Hidrolisis garam : reaksi penguraian garam dalam air membentuk ion positif dan ion negatif. Ion-ion tersebut akan bereaksi dengan air membentuk suatu asam (H_3O^+) dan basa (OH^-) asalnya.
- Hidrolisis garam merupakan reaksi penguraian antara kation dan anion garam dengan air dalam larutan.
- Kation dan anion yang dapat mengalami reaksi hidrolisis adalah yang termasuk **elektrolit lemah**. Sedangkan kation dan anion garam yang termasuk **elektrolit kuat tidak terhidrolisis**.
- Maka dari itu Garam yang dibentuk dari asam kuat dan basa kuat tidak mengalami hidrolisa (larutan pH tetap **netral**).
NaCl, K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ dsb

HIDROLISA

Garam dari asam lemah + basa kuat



Jumlah ion OH^- dalam air akan bertambah, sehingga larutan bersifat basa ($\text{pH} > 7$)

pH dihitung dengan rumus

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log \text{Mgaram})$$

Garam dari basa lemah + asam kuat



Jumlah ion H^+ dalam air akan bertambah, sehingga larutan bersifat asam ($\text{pH} < 7$)

pH dihitung dengan rumus $\text{pH} = \frac{1}{2} (14 - \text{pK}_b - \log \text{Mgaram})$

HIDROLISA

Garam dari asam lemah + basa lemah

Jika $K_a = K_b$ maka larutan netral

Jika $K_a > K_b$ maka larutan bersifat asam $pH < 7$

Jika $K_a < K_b$, Larutan bersifat basa $pH > 7$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a - pK_b)$$

Hitung pH dari masing-masing larutan dibawah ini

- $(NH_4)_2 SO_4$ 0,01 M
- $(NH_4)_2 CO_3$ 0,01 M
- $BaCl_2$ 0,1 M
- CH_3COONa 0,1 M

Diketahui $K_a H_2CO_3 = 10^{-4}$

$K_a CH_3COOH = 10^{-5}$

$K_b NH_4OH = 10^{-6}$

PENYELESAIAN

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ garam dari asam kuat + basa lemah

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ garam dari asam lemah + basa lemah

BaCl_2 garam dari asam kuat + basa Kuat

CH_3COONa garam dari asam lemah + basa kuat

HIDROLISIS GARAM

Rumus Perhitungan pH Garam Hidrolisis Asam Basa

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_h \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

Keterangan:

[H⁺] : konsentrasi ion H⁺

K_w : tetapan kesetimbangan air = 1 x 10⁻¹⁴

K_b : tetapan kesetimbangan basa

K_h : derajat atau tetapan hidrolisis (K_h = K_w/K_b)

[G] : konsentrasi garam yang terbentuk

Garam dari asam kuat dan basa lemah

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_h \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Keterangan:

[OH⁻] : konsentrasi ion OH⁻

K_w : tetapan kesetimbangan air = 1 x 10⁻¹⁴

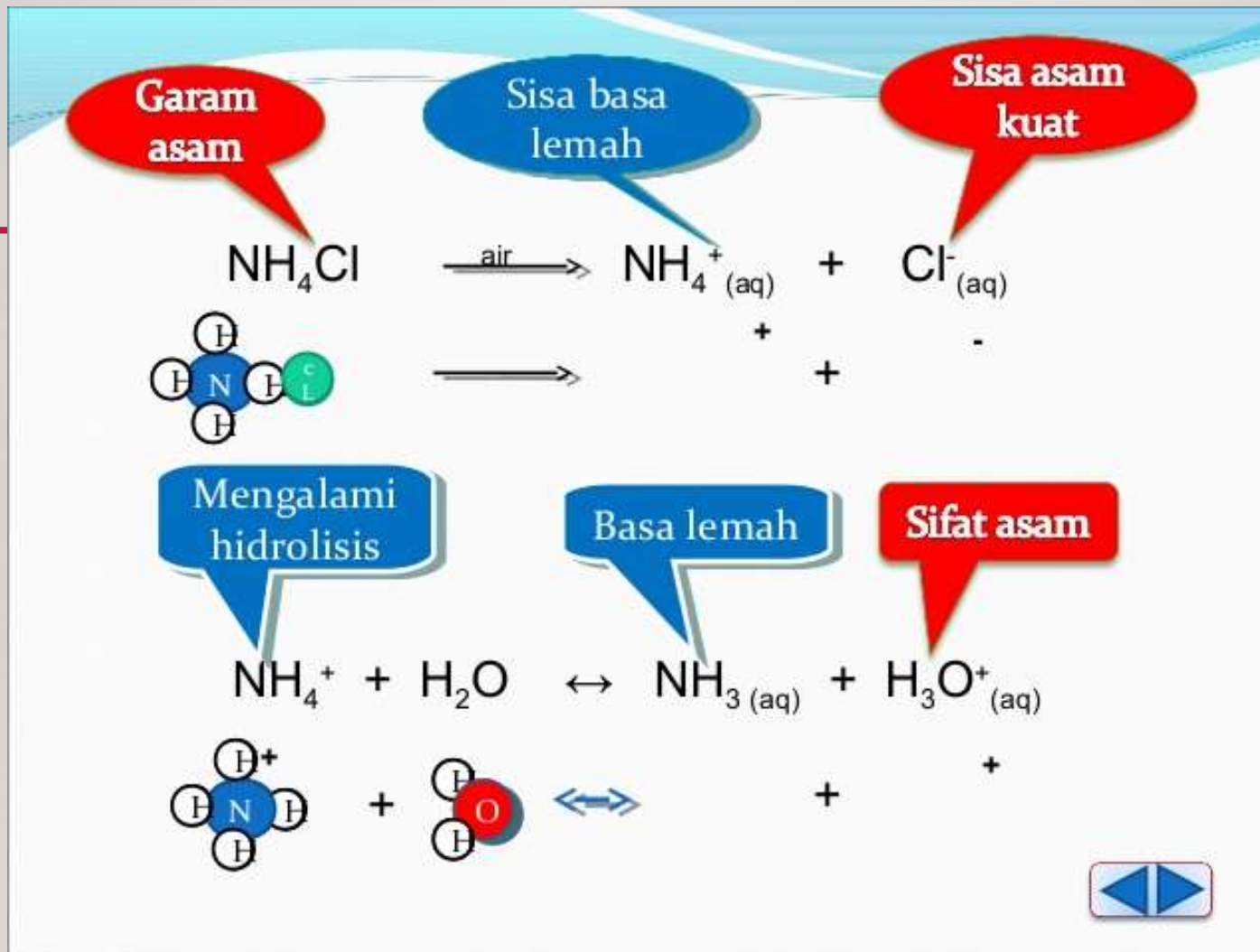
K_a : tetapan kesetimbangan asam

K_h : derajat atau tetapan hidrolisis (K_h = K_w/K_a)

[G] : konsentrasi garam yang terbentuk

Garam dari basa kuat dan asam lemah

Garam dari asam kuat dan basa lemah jika dilarutkan dalam air menghasilkan larutan asam



HIDROLISIS GARAM

Strong Acid – Strong base Ex: NaCl + H ₂ O	Strong Acid – Weak Base Ex: NH ₄ Cl + H ₂ O	Weak Acid – Strong Base Ex: CH ₃ COONa + H ₂ O	Weak Acid – Weak Base Ex: CH ₃ COONH ₄ + H ₂ O
pH = 7	pH < 7	pH > 7	pH > 7 or < 7
Neutral	Acidic	Basic	Acidic or Basic
Don't hydrolyse	Cationic hydrolysis	Anionic hydrolysis	Both cationic and anionic hydrolysis
<i>Hydrolysis constant</i>	$K_h = \frac{K_w}{K_b}$	$K_h = \frac{K_w}{K_a}$	$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$
<i>Degree of Hydrolysis</i>	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}}$	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}}$	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$
<i>Concentration</i>	$[H^+] = \sqrt{K_h C}$ $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$	$[OH^-] = \sqrt{K_h C}$ $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}}$	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$
<i>pH</i>	$pH = 7 - \frac{1}{2} [pK_b + \log C]$	$pH = 7 + \frac{1}{2} [pK_a + \log C]$	$pH = 7 - \frac{1}{2} [pK_a + pK_b]$

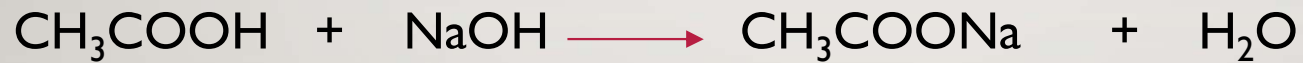
PH CAMPURAN ASAM BASA

Ada 3 kemungkinan mengenai komposisi campuran asam basa=

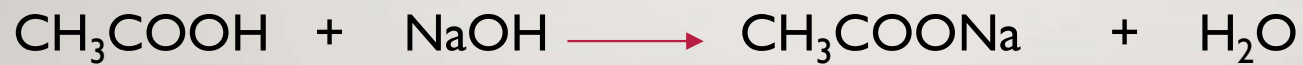
1. Jika asam dan basa yang dicampur tidak ada yang tersisa dari hasil reaksi (terbentuk garam semua) maka gunakan rumus pH larutan garam (hidrolisa)
2. Jika terdapat sisa asam lemah atau basa lemah dan garamnya maka yang terbentuk larutan penyangga. Gunakan pH larutan penyangga yang sesuai.
3. Jika terdapat sisa asam kuat atau sisa basa kuat, maka yang terbentuk adalah larutan asam kuat atau basa kuat. Gunakan rumus pH asam kuat atau pH basa kuat.

CONTOH SOAL

25 ml larutan CH_3COOH 0,2 M ($K_a=10^{-5}$) dicampurkan dengan 25 ml larutan NaOH 0,1 M. Hitung pH larutan.



20 ml larutan CH_3COOH 0,3 M ($K_a=10^{-5}$) dicampurkan dengan 40 larutan NaOH 0,15 M. Hitung pH larutan.



40 ml larutan HCL 0,1 M dicampur dengan 60ml NaOH 0,05M. Hitung pH larutan.



KOEFISIEN PARTISI

- pemahaman koefisien partisi (P) dan hubungannya dengan pH bermanfaat dalam ekstraksi dan analisis senyawa obat.

- Semakin besar nilai P maka semakin banyak senyawa dalam pelarut organik.
- Nilai P yang sering juga dinyatakan dengan nilai log P tergantung pada pelarut organik tertentu yang digunakan untuk pengukuran.
- Beberapa pengukuran koefisien partisi dilakukan dengan menggunakan partisi air dan n-oktanol.
- nilai $P = 10$ berarti 10 bagian senyawa berada dalam lapisan organik dan 1 bagian berada dalam lapisan air.

-
- Koefisien partisi (P) suatu obat dirumuskan sbb:

$$P = C_o/C_w$$

C_o = konsentrasi senyawa dalam fasa organik

C_w = konsentrasi senyawa dalam fasa air

Semakin besar P maka senyawa tersebut lebih memiliki afinitas terhadap fasa organik.

Nilai P suatu senyawa tergantung pada sifat pelarut organik yang digunakan.

100 mg obat dalam 50 ml pelarut organik (misalnya eter, kloroform atau oktanol) dan 50 ml air, obat tersebut ditambahkan kedalam kedua pelarut yang saling tidak bercampur dalam sebuah corong pisah dan dibiarkan mencapai kesetimbangan, ditemukan 66,7 mg senyawa. Berdasarkan data ini koefisien partisi dan persentase obat yang terekstrasi kedalam lapisan organik dihitung sebagai berikut

Masa fase obat dalam fase air $100 - 66,7 \text{ mg} = 33,3 \text{ mg}$,
konsentrasi obat dalam fase organik $66,7/50 \text{ ml} = 1,33 \text{ mg/ml}$
dan konsentrasi obat dalam fase air $= 33,3/50 \text{ ml} = 0,67 \text{ mg/ml}$
sehingga koefisien partisi :

$$\frac{(Organik)}{(berair)} = \frac{1,33 \text{ mg/ml}}{0,67 \text{ mg/ml}} = 2$$

CONTOH SOAL

- Suatu senyawa netral memiliki koefisien partisi pada pelarut eter dan air = 5

Berapa **persentase senyawa** yang akan terekstraksi dari **10 ml air**

- (i) jika 30 ml eter digunakan untuk mengekstraksi senyawa tsb
- (ii) jika ekstraksi dilakukan sebanyak 3 x @ 10 ml volume eter digunakan

PENYELESAIAN...

$$P = C_o / C_w$$

Jika X = bagian larutan organik
Y bagian air

$$P = \frac{X}{30} / \frac{Y}{10}$$

Dan P = 5

$$5 = \frac{X}{30} \cdot \frac{10}{Y}$$

(i) Koefisien partisi = 5 artinya ...

Diantara air dan sejumlah volume eter yang sama, maka 5 bagian obat akan berada pada lapisan eter,

$$\frac{15}{1} = \frac{X}{Y}$$

(i) dan 1 bagian ada dalam lapisan air.

Total bagian 16
Bagian X 15
Bagian Y 1

(ii) Dimana ada 3 kali volume (30 ml) eter digunakan untuk satu volume (10ml) air, maka distribusi akan menjadi 15 bagian obat di lapisan eter dan 1 bagian pada lapisan air

LANJUTAN....

- Maka persentase yang terekstraksi :

$$\% = \frac{\text{bag. yg terekstrak dlm eter} \times 100\%}{\text{Total}}$$

Total

$$= 15/16 \times 100 \%$$

$$= 93,75\%$$

LANJUTAN....

(ii) Jika diekstrak 3x @ 10 ml maka :

5 bagian dalam lapisan eter dan 1 bagian dalam lapisan air (total 6)

maka untuk ekstraksi I

$$\begin{aligned} \% &= 5/6 \times 100 \% \\ &= 83,3 \% \text{ dalam eter} \\ \text{persentase obat dlm lap. air} &= 16,7 \% \end{aligned}$$

Ekstraksi II

$$\begin{aligned} \% &= 5/6 \times 16,7 \% \\ &= 13,9 \% \\ \text{Persentase obat dlm lap air} &= 2,8 \% \end{aligned}$$

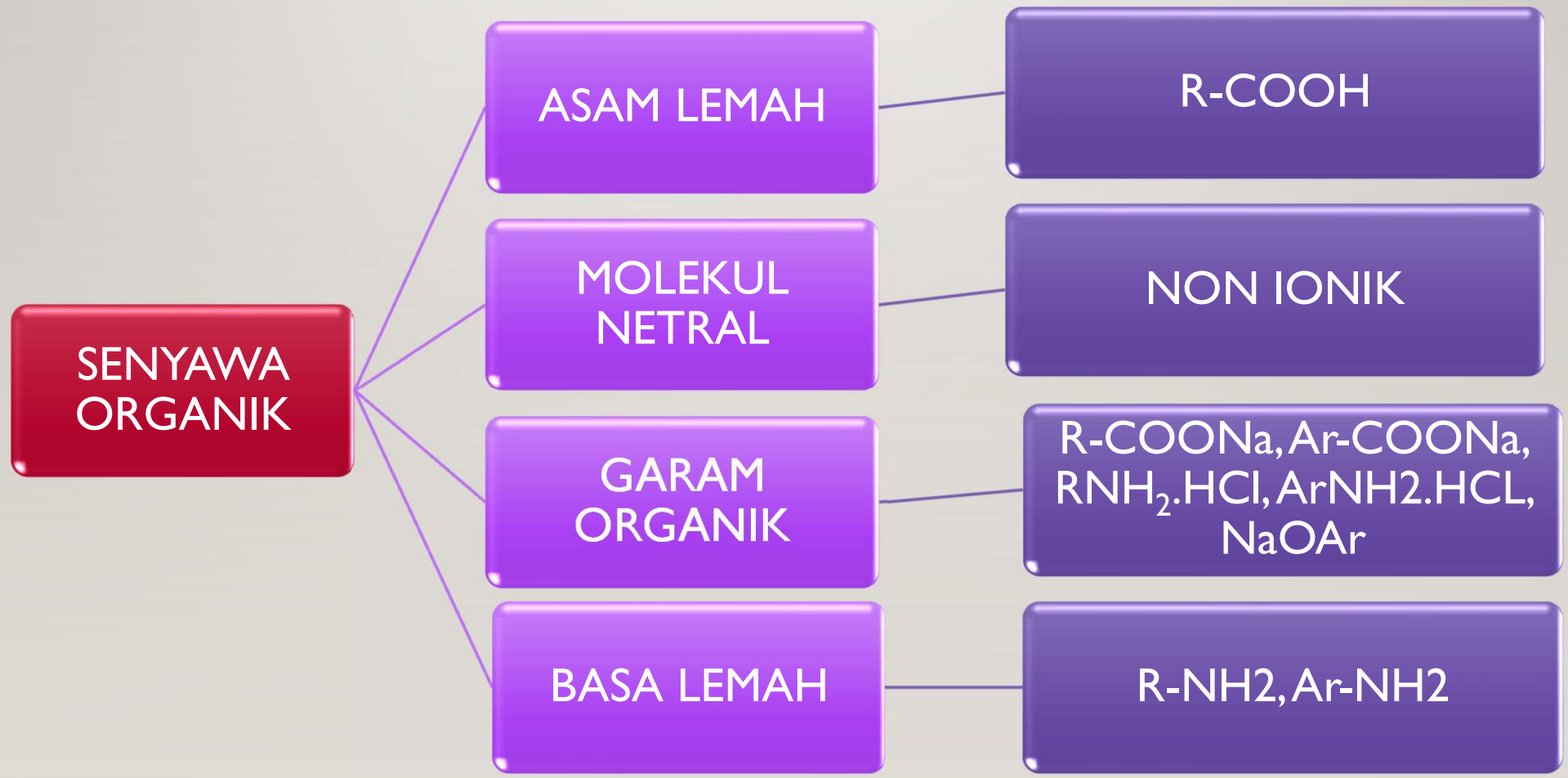
Ekstraksi III

$$\begin{aligned} \% &= 5/6 \times 2,8 \% \\ &= 2,3 \% \\ \text{Persentase obat dlm lap air} &= 0,5 \% \end{aligned}$$

Bandingkan dengan pertanyaan (i), ekstraksi sekaligus dengan eter 30mL eter, hasilnya 93,73%.

$$\text{Total persentase obat yang terekstraksi} = 83,3 + 13,9 + 2,3 = 99,5 \%$$

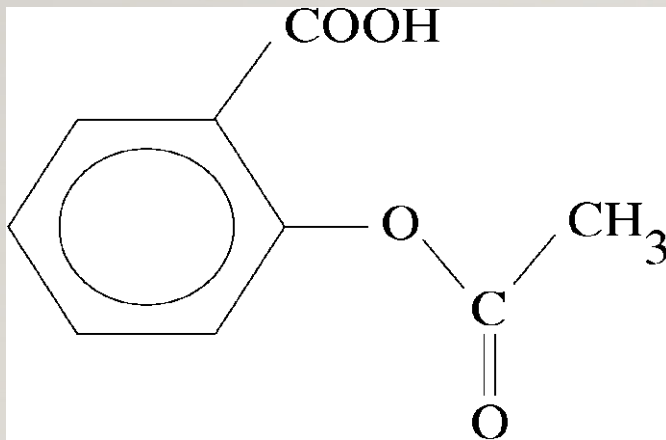
PEMBAGIAN SENYAWA OBAT ORGANIK



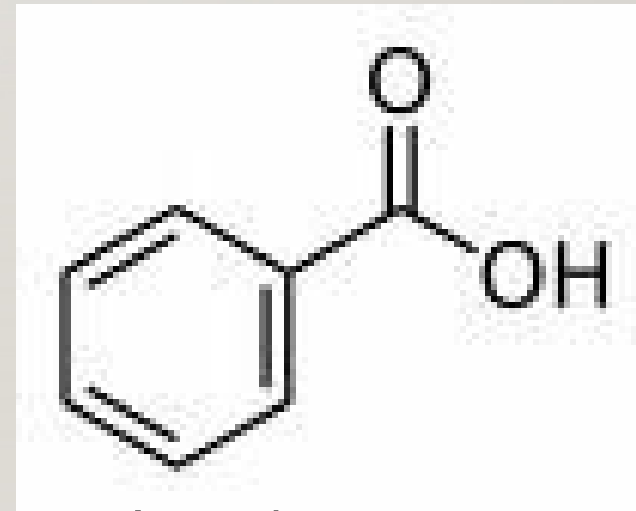
ASAM LEMAH

42

- Sukar larut dalam air, kecuali asam organik suku rendah (asam asetat, asam propionat, asam barbiturat)
- Larut dalam pelarut organik (eter, kloroform, heksan, etanol)
- Contoh : asam salisilat, asam benzoat, asam asetilsalisilat (asetosal).



Asam asetilsalisilat

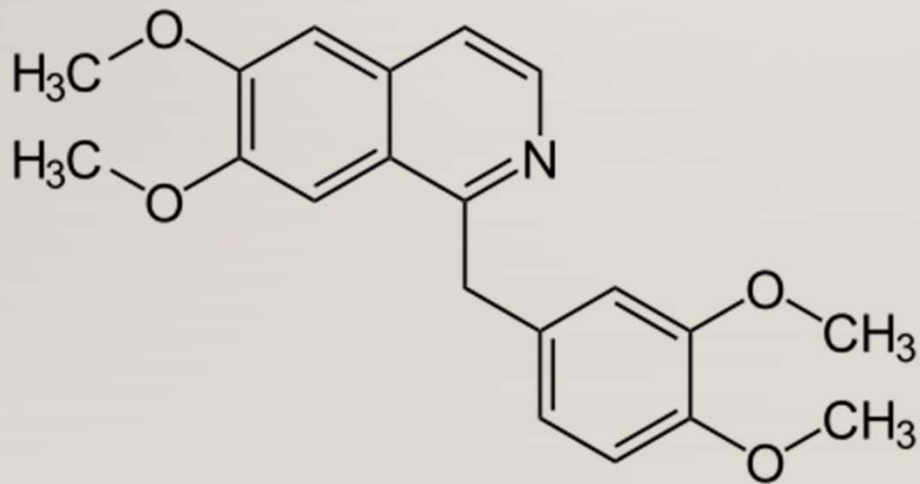


Asam benzoat

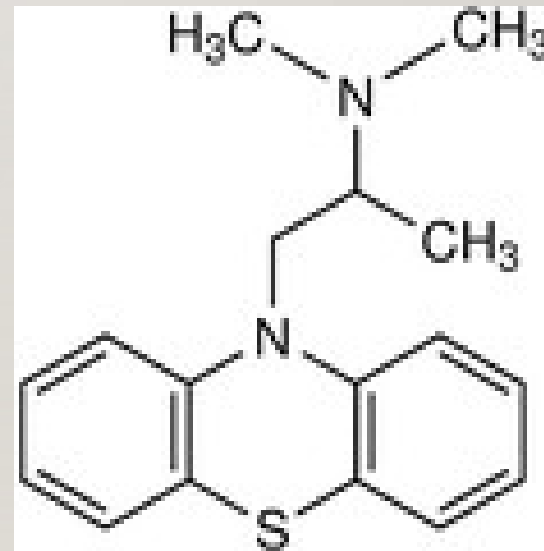
BASA LEMAH

43

- Sukar larut dalam air
- Larut dalam pelarut organik (eter, kloroform, heksan, etanol)
- Contoh : alkaloida (kinin, kodein, morfina, papaverin), antihistamin (CTM, prometazin)



papaverin

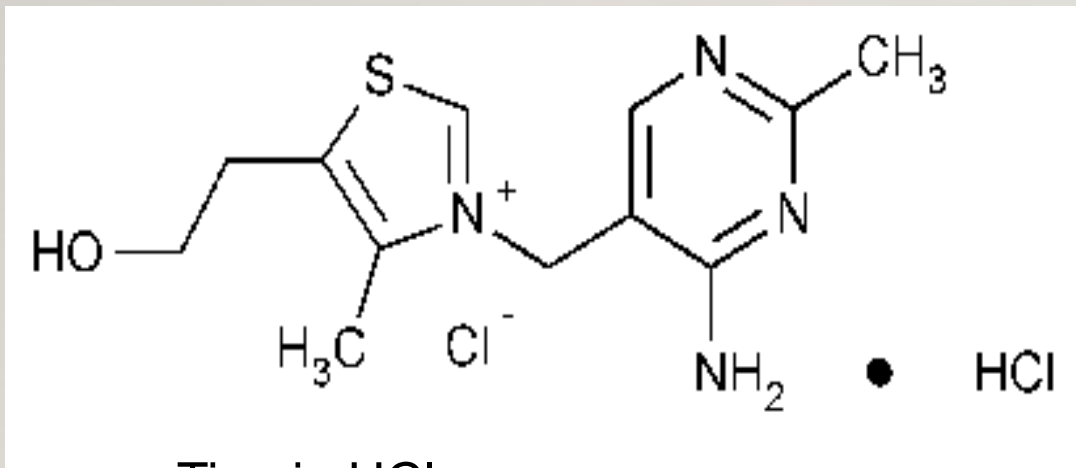


prometazine

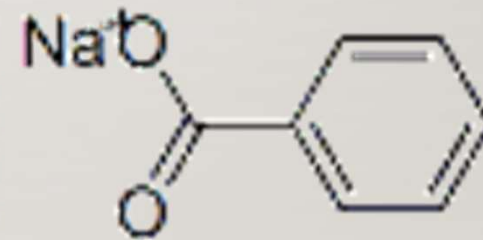
GARAM ORGANIK

44

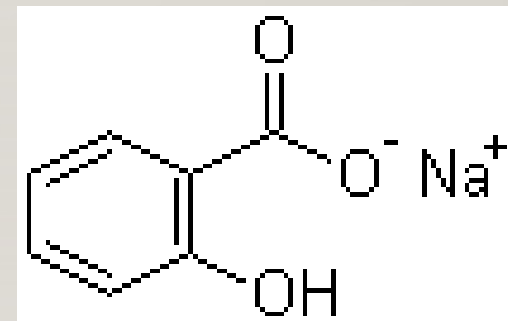
- Larut dalam air dan tidak larut dalam pelarut organik
- Contoh : C_6H_5COONa , Na benzoat, Tiamin HCl, Kodein HCl, Papaverin HCl, Na salisilat, Tetrasiklin HCl, Morfine HCl, Piridoksin HCl.



Tiamin HCl



Na benzoat

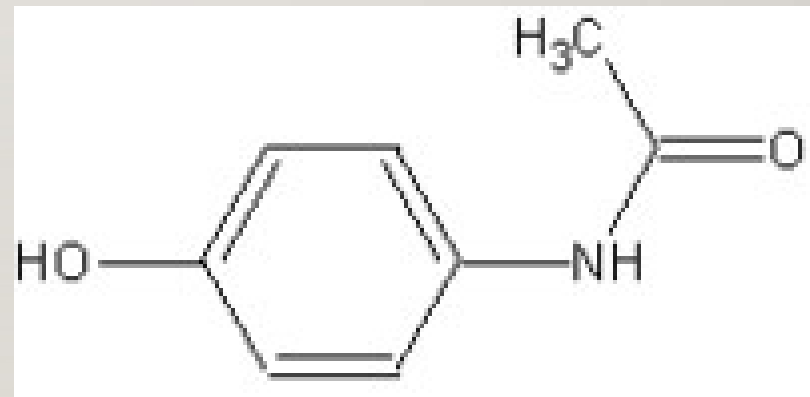
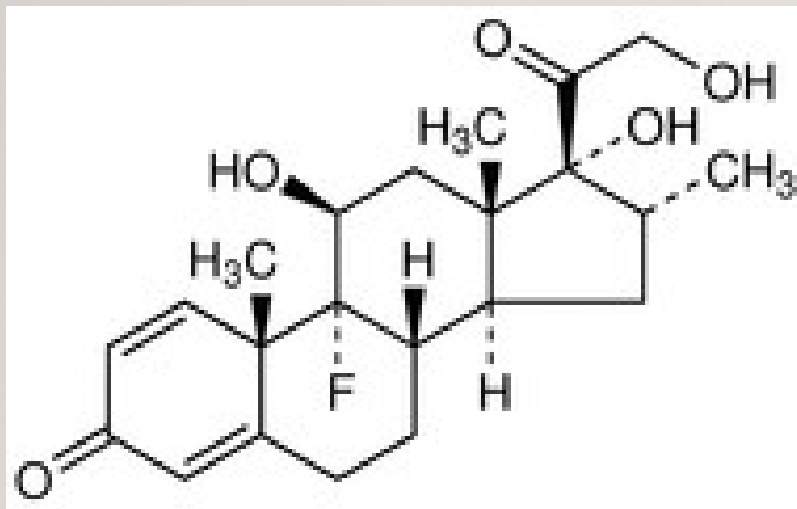


Na Salisilat

MOLEKUL NETRAL

45

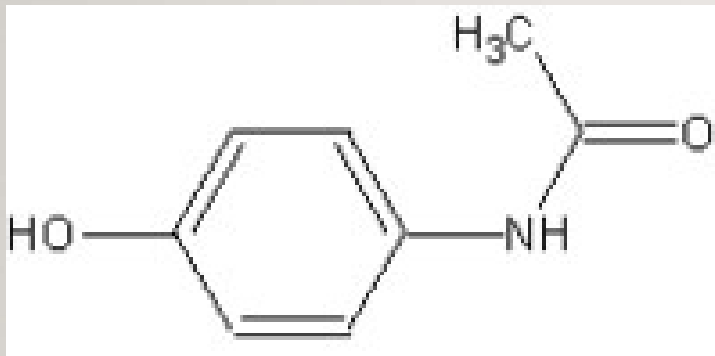
- Umumnya sukar larut dalam air
- Contoh : kloramfenikol, parasetamol.



paracetamol

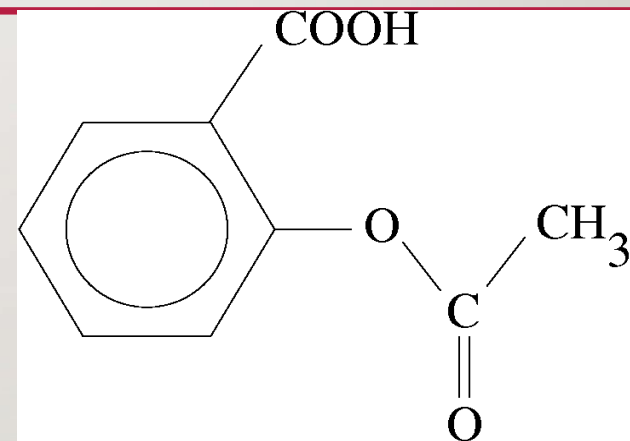
Profil fisiko-kimia molekul obat ... (1)

PARASETAMOL



- obat analgetika antipiretika dengan gugus amida
- gugus amida (netral), gugus hidroksi fenolik (asam sangat lemah, pKa 9,5)
- hampir semua amida lebih stabil terhadap hidrolisis dibandingkan ester dan laktam

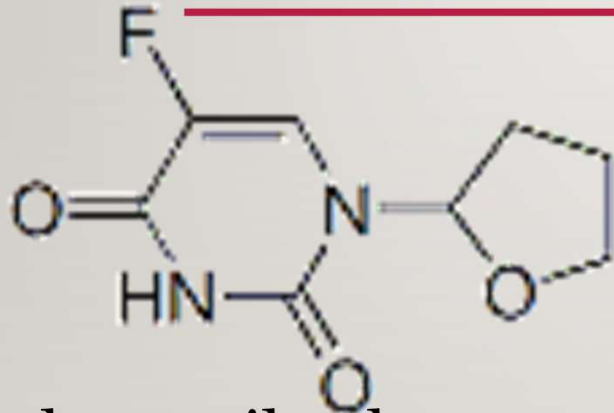
ASPIRIN



- obat analgetika-antipiretika
- gugus asam karboksilat (asam lemah, pKa 3,5), ester fenolik (tidak stabil)
- koefisien partisi yang tidak terionisasi pada pH asam $P = \pm 631$ (oktanol/air)
- dapat mengalami hidrolisis ester dengan cepat oleh OH⁻

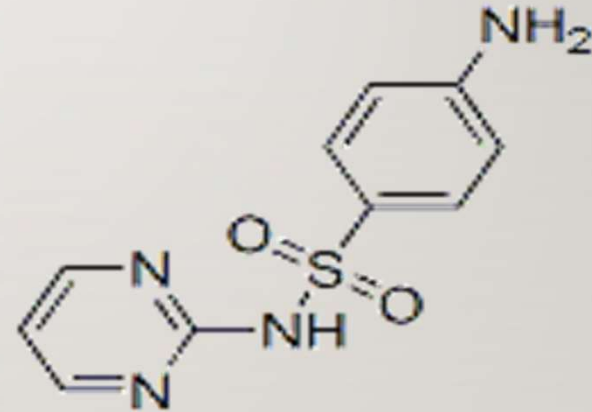
Profil fisiko-kimia molekul obat ... (2)

5-FLUORO URASIL



- obat antikanker
- gugus ureida nitrogen A (asam, pKa 7,0), gugus ureida nitrogen B (asam sangat lemah, pKa 13,00)
- koefisien partisi dalam bentuk tak terionisasi $P = \pm 0,13$ (oktanol/air)
- molekul cukup stabil

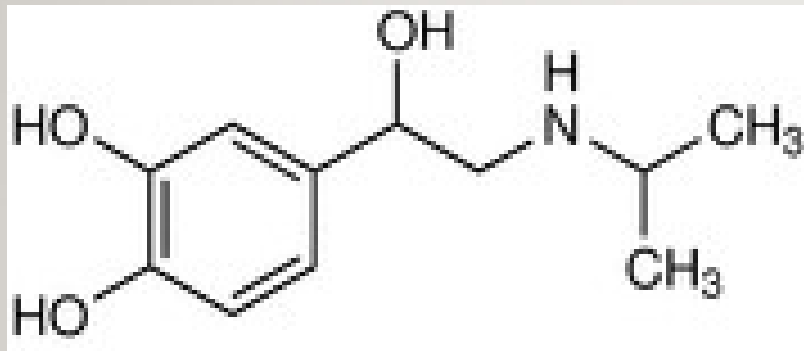
SULFADIAZIN



- obat antibakteri
- gugus cincin diazin (basa sangat lemah, pKa 2), gugus nitrogen sulfonamid (asam lemah, pKa 6,5), gugus amin aromatis (basa lemah, pKa < 2)
- koefisien partisi dalam bentuk tak terionisasi $P = \pm 0,55$ (oktanol/air)

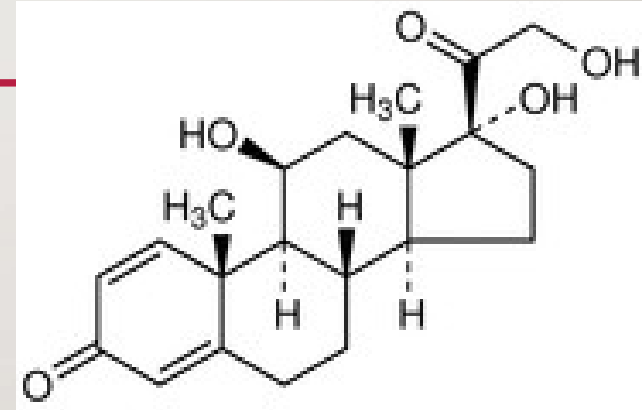
Profil fisiko-kimia molekul obat ... (3)

ISOPRENALIN



- obat simpatomimetik
- gugus amin sekunder(basa, pKa 8,6), gugus benzil alkohol (netral), gugus katekol (asam lemah, pKa 10-12)
- koefisien partisi dalam bentuk tak terionisasi sangat mudah larut dalam air
- molekul mudah dioksidasi paparan sinar/udara

PREDNISOLON



- obat kortikosteroid
- gugus keton(netral), gugus alkohol primer, sekunder, tersier (netral)
- koefisien partisi dalam P = ± 70 (oktanol/air), tidak mengalami ionisasi.
- reaksi eliminasi karena pengaruh panas pada ester berlangsung secara cepat.

SENYAWA ORGANIK DAN ANORGANIK DALAM OBAT

SENYAWA ORGANIK DAN ANORGANIK

Senyawa Organik didefinisikan sebagai senyawa yang dibangun oleh **unsur karbon** sebagai kerangka utamanya yang mengikat unsur non logam yang lain (**hidrogen, oksigen, nitrogen**). Senyawa-senyawa ini umumnya berasal dari **makhluk hidup** atau yang terbentuk oleh makhluk hidup (organisme).

Senyawa Anorganik adalah senyawa-senyawa yang tidak disusun dari atom karbon, umumnya senyawa ini ditemukan di alam dalam bentuk mineral atau logam. Beberapa contoh senyawa ini seperti garam dapur (Natrium klorida), alumunium hidroksida yang dijumpai pada obat maag, memiliki lambang $\text{Al}(\text{OH})_3$ dll.

PERBEDAAN SENYAWA ORGANIK DAN ANORGANIK

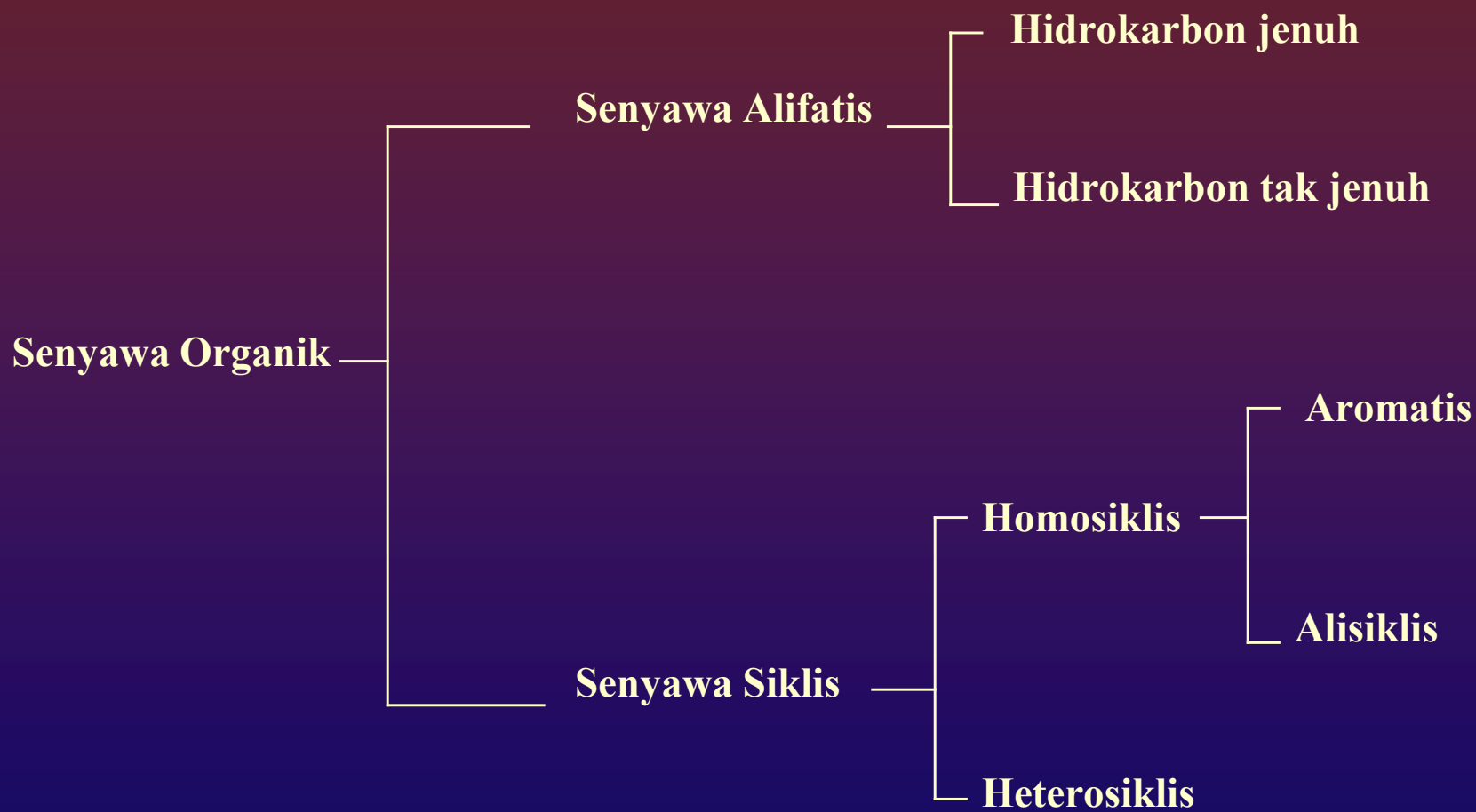
PERBEDAAN	ORGANIK	ANORGANIK
Titik lebur	kecil dari 400°C	besar dari 400°C
Susunan unsur	sedikit (C,H,O..)	banyak
Kelarutan dalam air	sukar	mudah
Kelarutan dalam pel. Org	mudah	sukar
Isomer	ada	tidak ada
Golongan	banyak	sedikit (asam,basa,garam)
Reaksinya	komplek	sederhana
Terbentuknya	gabungan atom C	jarang dari atom yang sama



Senyawa organik dan reaksinya



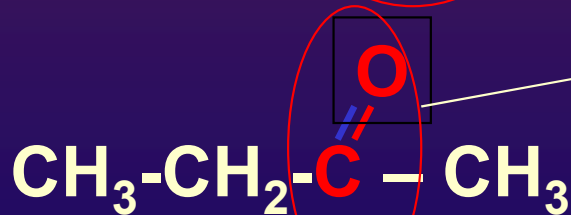
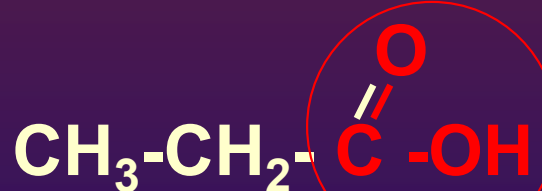
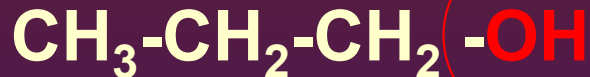
STRUKTUR SENYAWA ORGANIK





GUGUS FUNGSI

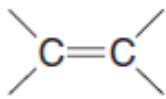
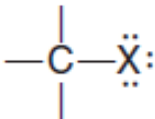
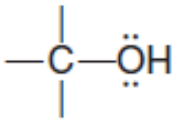
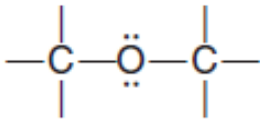
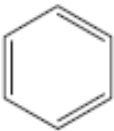
GUGUS FUNGSI adalah Atom atau gugusan atom bagian dari senyawa yang menentukan sifat kimia senyawa



Bagian senyawa inilah yang menentukan sifat kimia senyawa. *Bagian senyawa ini Yang akan berubah Jika bereaksi dengan Senyawa lain*

TABLE 2.3

Important Families of Organic Compounds

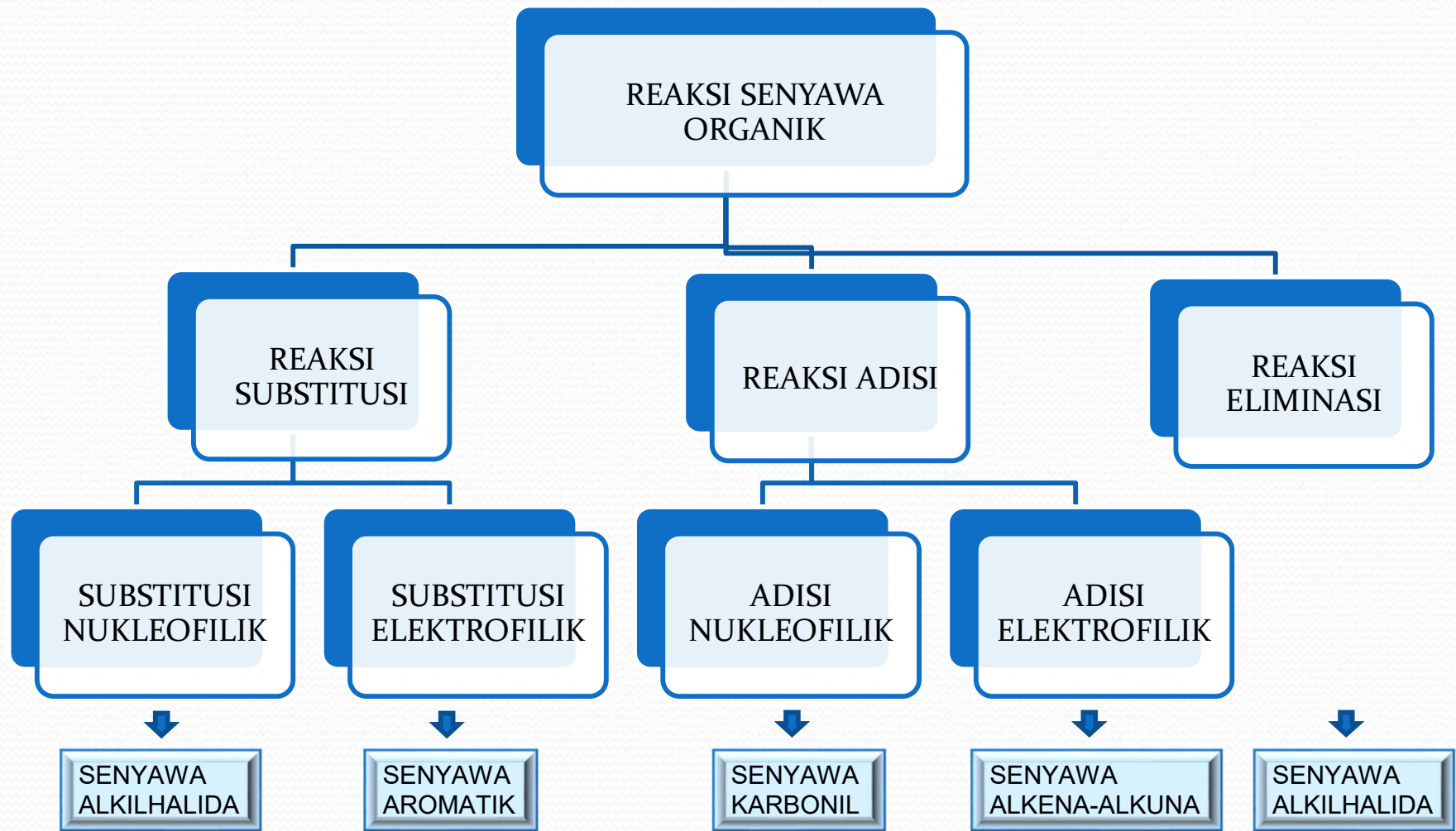
	Family						
	Alkane	Alkene	Alkyne	Aromatic	Haloalkane	Alcohol	Ether
Functional group	C—H and C—C bonds		$\text{—C}\equiv\text{C—}$	Aromatic ring			
General formula	RH	RCH=CH ₂ RCH=CHR R ₂ C=CHR R ₂ C=CR ₂	RC≡CH RC≡CR	ArH	RX	ROH	ROR
Specific example	CH ₃ CH ₃	CH ₂ =CH ₂	HC≡CH		CH ₃ CH ₂ Cl	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OCH ₃
IUPAC name	Ethane	Ethene	Ethyne	Benzene	Chloroethane	Ethanol	Methoxymethane
Common name ^a	Ethane	Ethylene	Acetylene	Benzene	Ethyl chloride	Ethyl alcohol	Dimethyl ether

^a These names are also accepted by the IUPAC.

TABLE 2.3

Important Families of Organic Compounds (cont.)

	Family						
	Amine	Aldehyde	Ketone	Carboxylic Acid	Ester	Amide	Nitrile
Functional group							
General formula	RNH ₂ R ₂ NH R ₃ N						RCN
Specific example	CH ₃ NH ₂						CH ₃ C≡N
IUPAC name	Methanamine	Ethanal	Propanone	Ethanoic acid	Methyl ethanoate	Ethanamide	Ethanenitrile
Common name	Methylamine	Acetaldehyde	Acetone	Acetic acid	Methyl acetate	Acetamide	Acetonitrile



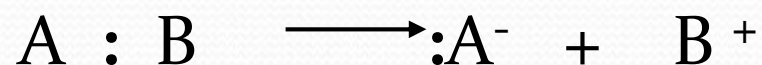
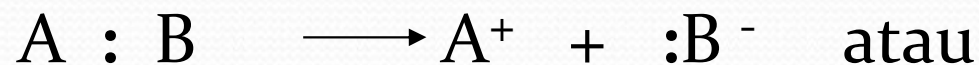
JENIS-JENIS REAKSI SENYAWA ORGANIK

BAGAIMANA SUATU REAKSI BISA TERJADI?

Suatu reaksi terjadi karena satu molekul atau lebih
Memiliki energi yang cukup (energi aktivasi) untuk
memutuskan Ikatan.

Suatu ikatan kovalen bisa diputus dengan 2 cara :

- Pemutusan **heterolitik** : suatu pemutusan yang menghasilkan ion-ion. Contoh :



- Pemutusan **homolitik** : suatu pemutusan yang menghasilkan radikal bebas. Contoh :



PEREAKSI

2 hal yang diperhatikan pada suatu reaksi :

- Apa yang terjadi pada gugus fungsional
- Sifat pereaksi yang menyerang

3 JENIS PEREAKSI, YAITU :

- a. Pereaksi **elektrofil** : pereaksi yang bermuatan positif, asam Lewis dan sebagai oksidator (penerima elektron). Contoh : H_2O , HNO_3 / H_2SO_4
- b. Pereaksi **nukleofil** : pereaksi yang bermuatan negatif, basa Lewis dan reduktor (melepaskan elektron). Contoh : H_2O , NH_3
- c. Pereaksi radikal bebas : pereaksi yg memiliki satu elektron tak berpasangan. Contoh : Cl .
dan Br .

JENIS REAKSI DAN PEREAKSI DALAM KIMIA ORGANIK

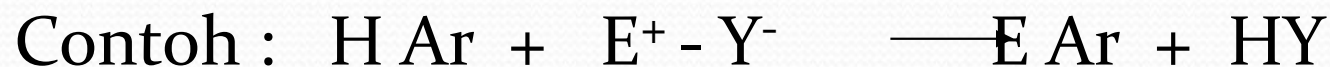
A. Reaksi Substitusi

1. Substitusi Nukleofil : reaksi penggantian suatu gugus dengan gugus lain, dimana gugus pengganti merupakan pereaksi nukleofil.



X : unsur halogen.

2. Substitusi elektrofil : gugus pengganti merupakan pereaksi elektrofil.

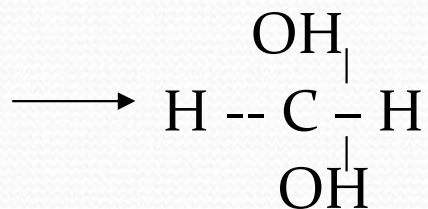
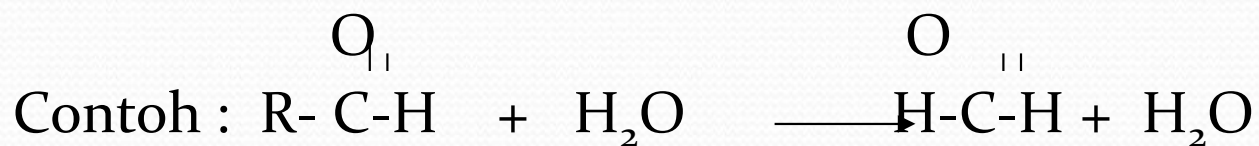


3. Substitusi radikal bebas ——— gugus pengganti berupa pereaksi radikal bebas.



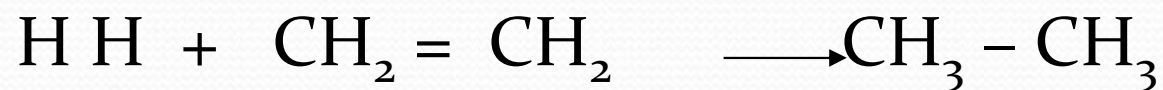
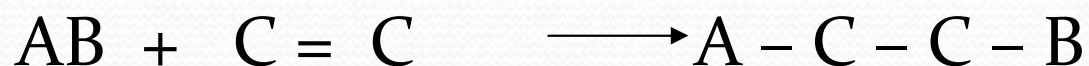
B. Reaksi Adisi

1. Adisi Nukleofil : reaksi penambahan suatu gugus ke suatu ikatan rangkap dan hasilkan ikatan tunggal, dimana gugus yang menyerang pertama kali berupa pereaksi nukleofil.



2. Adisi Elektrofil \longrightarrow gugus penyerang berupa pereaksi elektrofil.

Contoh :



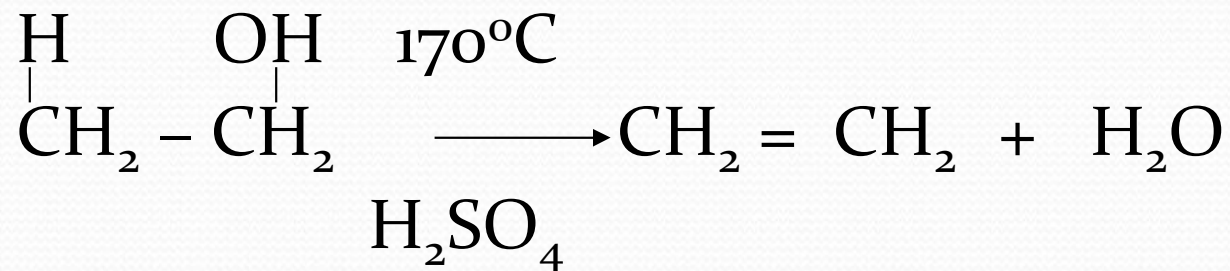
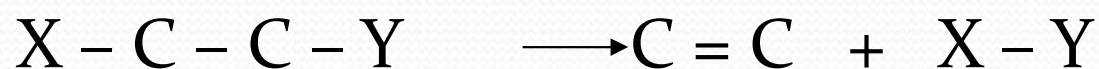
3. Adisi Radikal Bebas \longrightarrow gugus penyerang merupakan radikal bebas.

Contoh :



C. Reaksi Eliminasi : reaksi penggantian ikatan, dari ikatan tunggal menjadi rangkap.

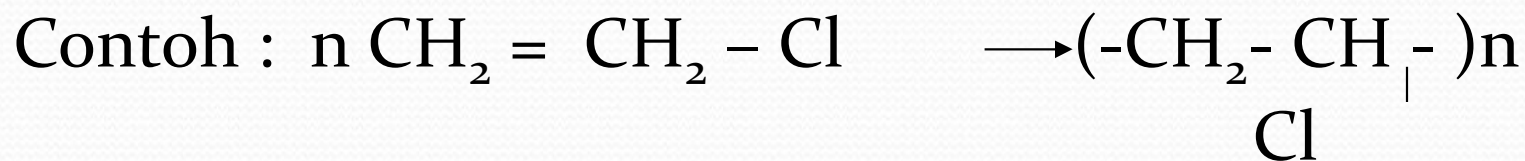
Contoh :



D. Reaksi Oksidasi

E. Reaksi Reduksi

F. Reaksi Polimerisasi : Perubahan monomer menjadi polimer oleh cahaya, radikal bebas, kation atau anion.

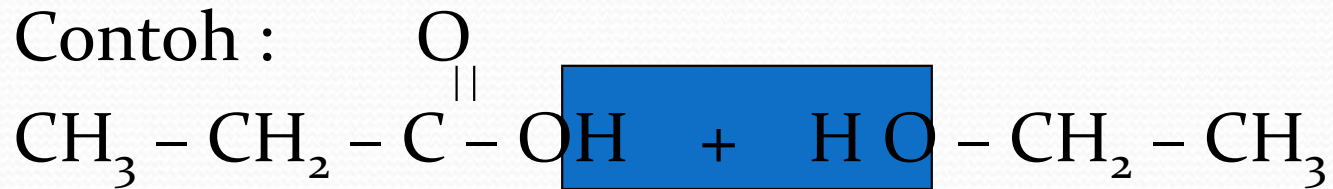


G. Reaksi Esterifikasi → reaksi substitusi antara gugus

- OH dari asam karboksilat dengan gugus

- O - CH₂ - CH₃ dari etanol.

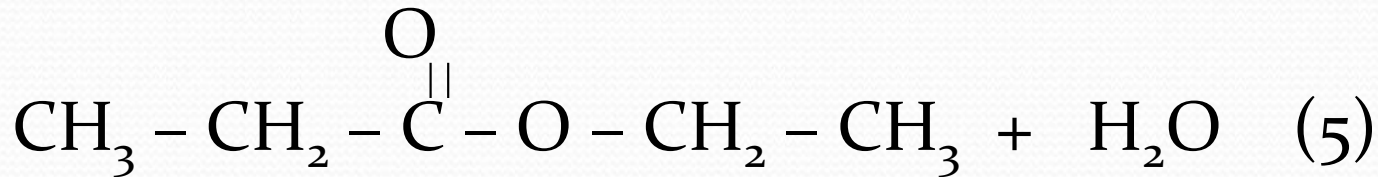
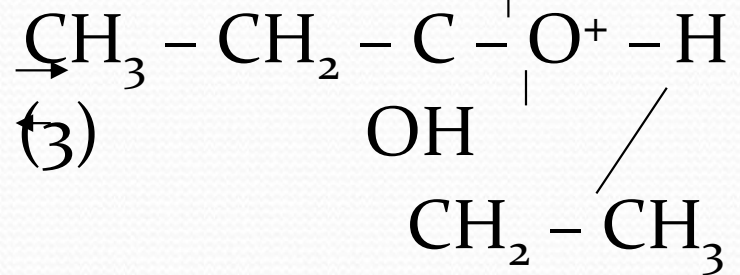
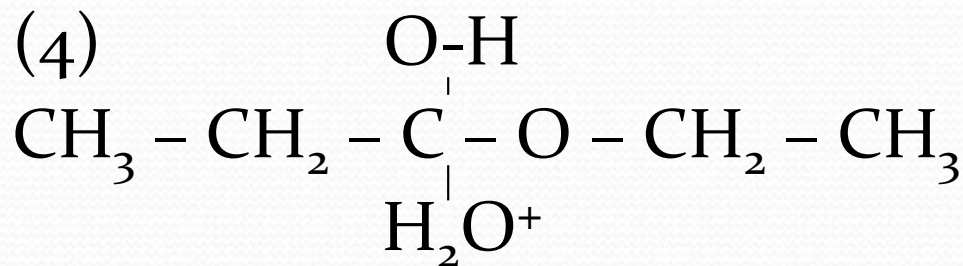
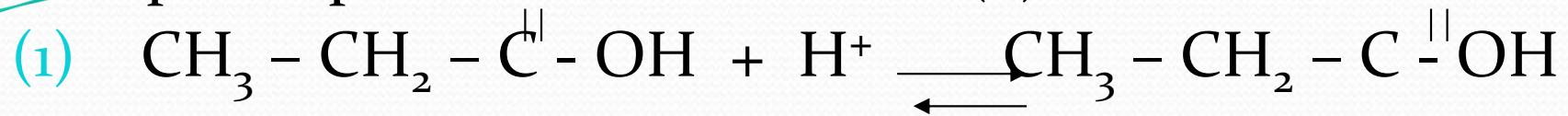
Contoh :



Tahap-tahap : O

(2)

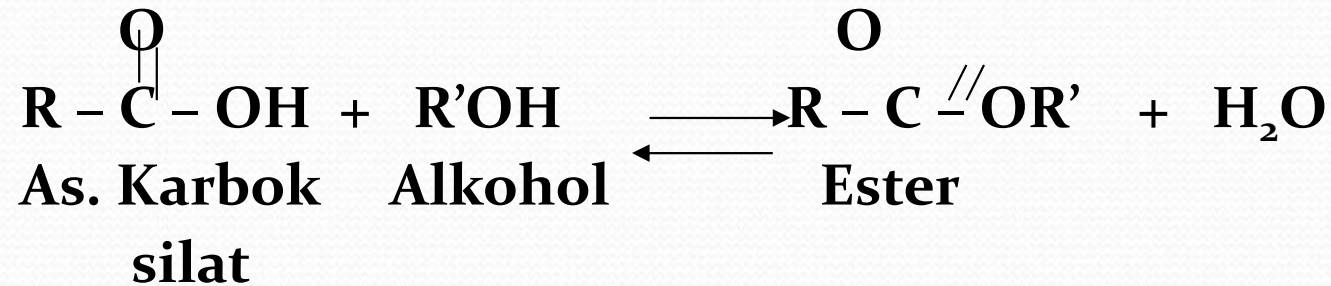
OH⁺



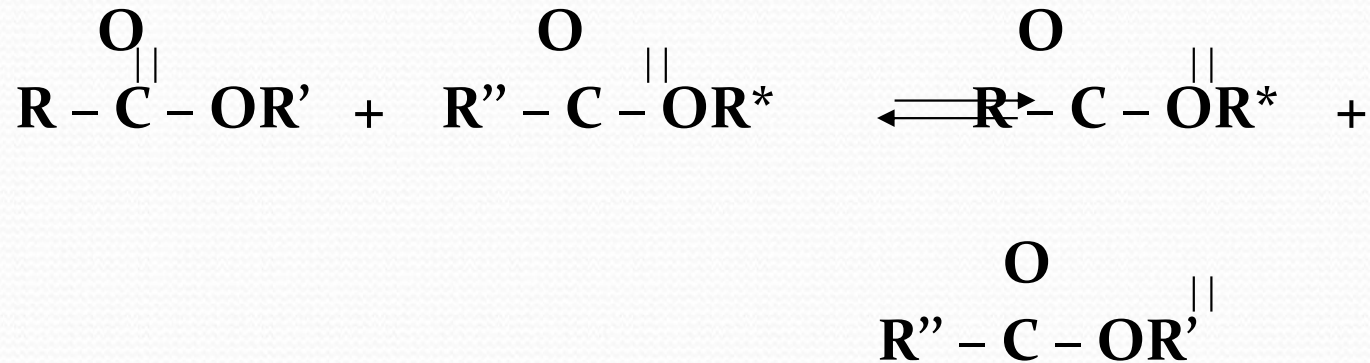
(ETIL PROPANOAT)

Modifikasi Ester Asam Lemak

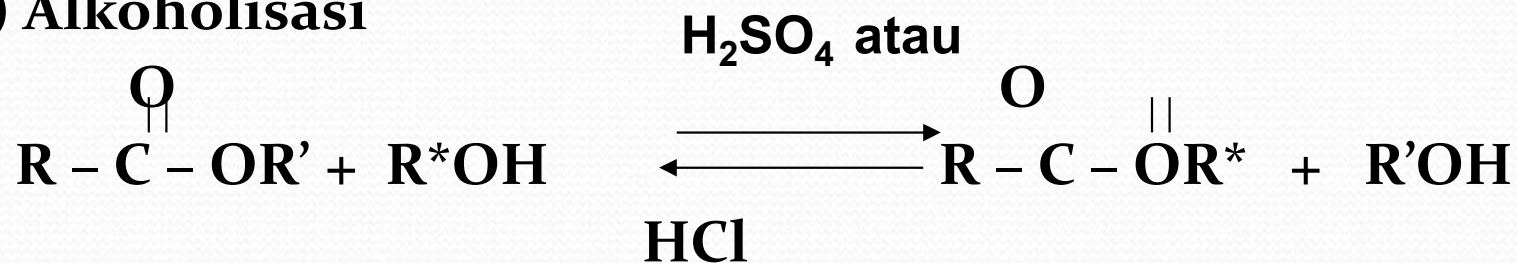
a) Esterifikasi



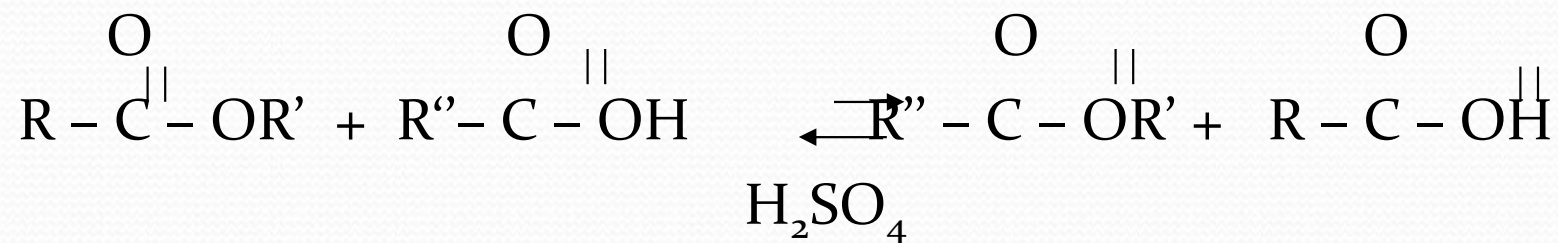
b) Interesterifikasi



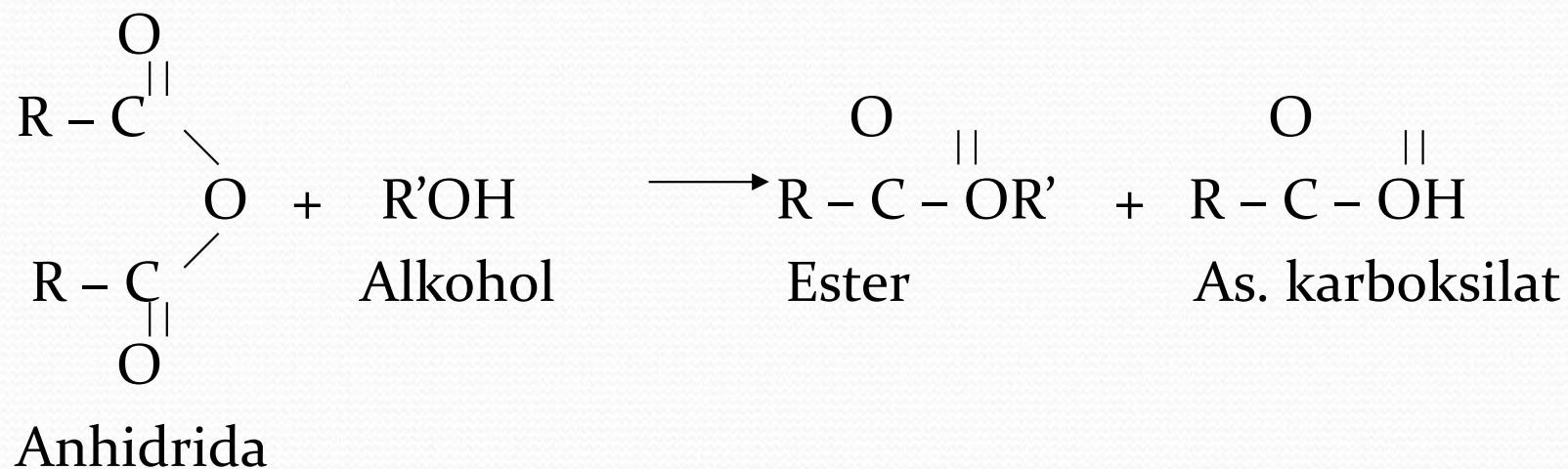
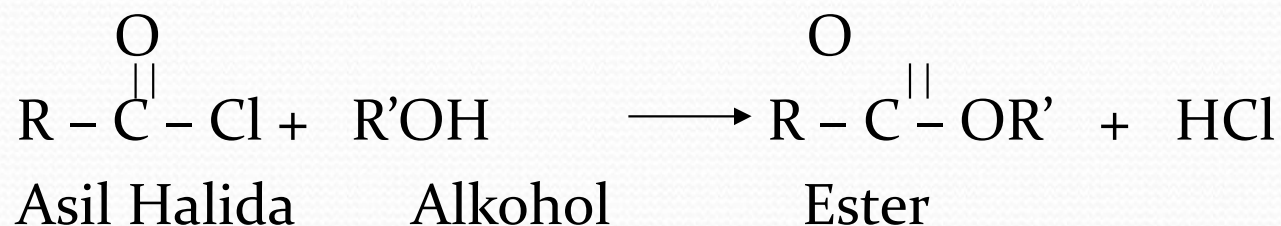
c) Alkoholisasi

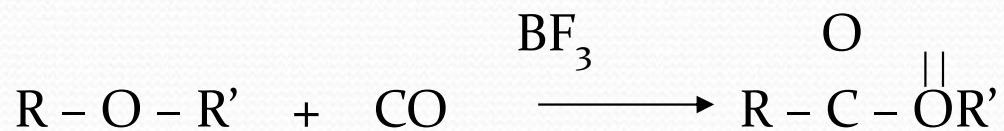
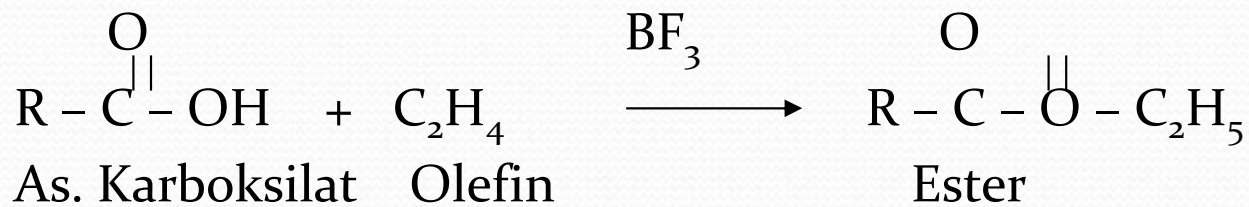
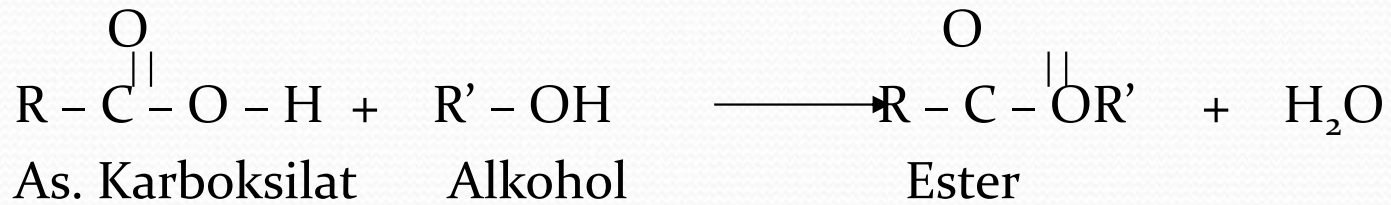
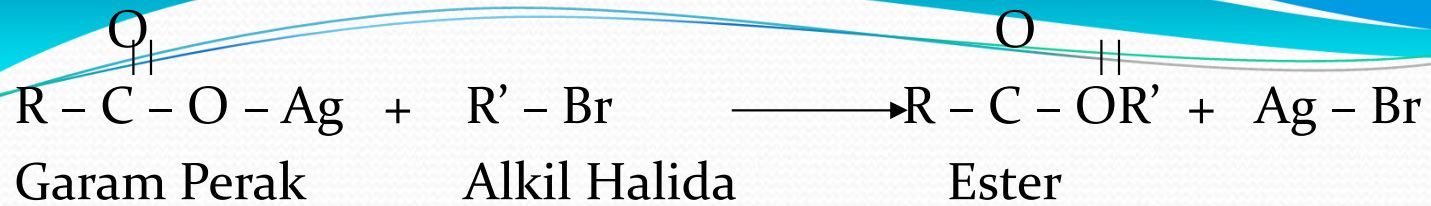


d) Asidolisis



Metode Esterifikasi Lain

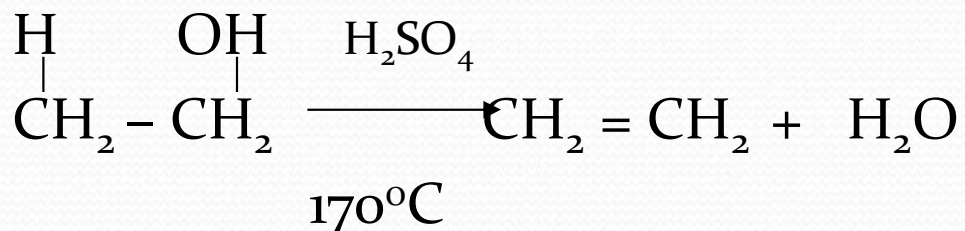
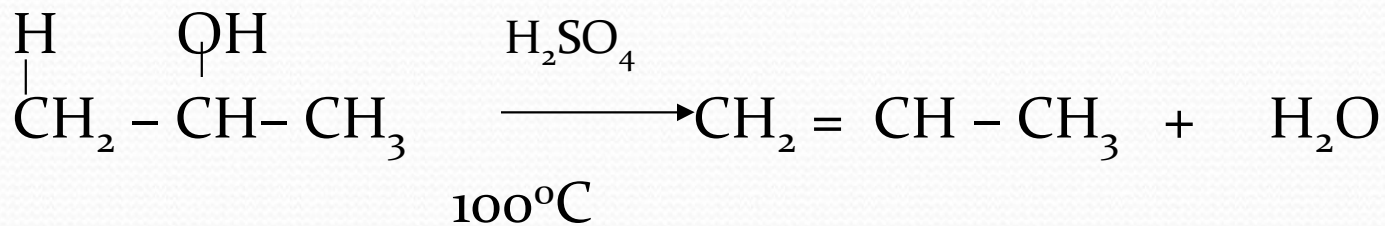
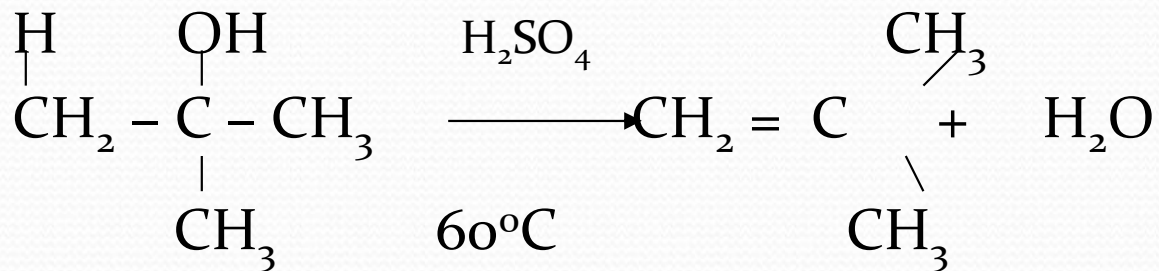




REAKSI ELIMINASI

Pengertian : reaksi pengeluaran dua buah gugus dari ikatan tunggal membentuk ikatan rangkap.

Contoh : dehidrasi alkohol

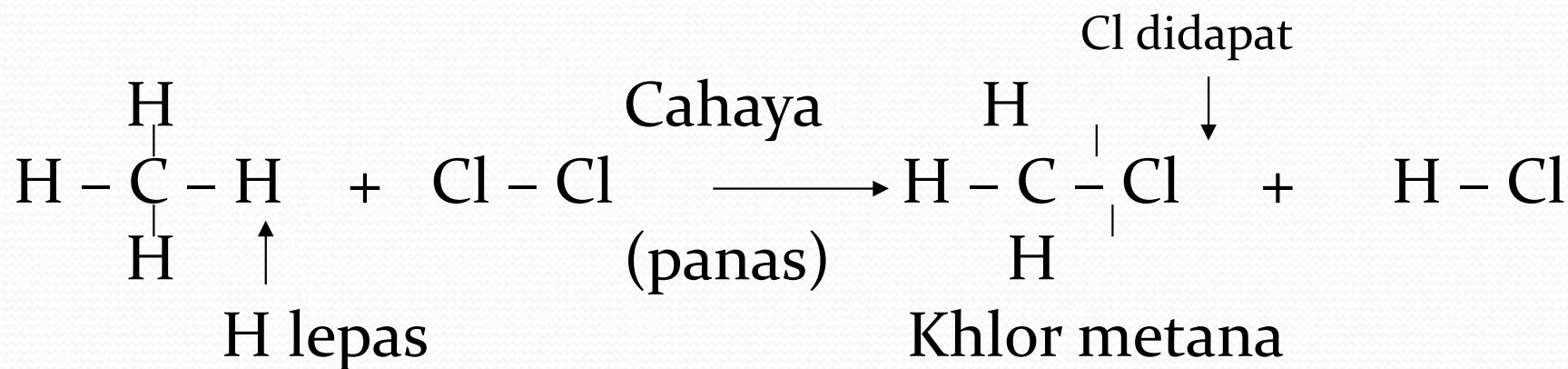


HALOGENASI

Pengertian :

Reaksi suatu senyawa dengan halogen (klorinasi/Brominasi)

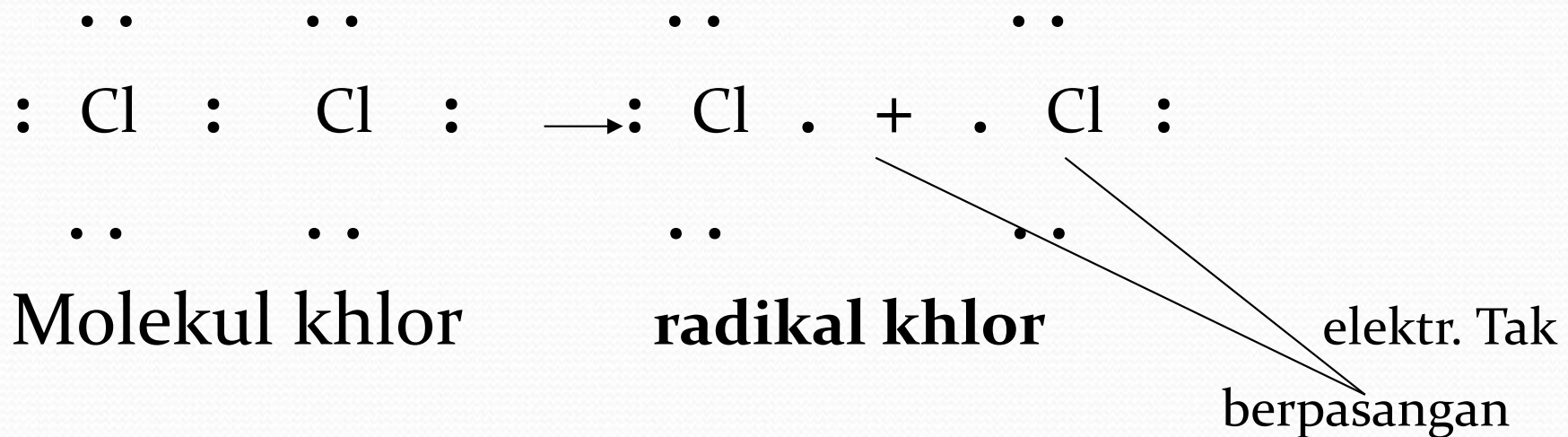
A. Halogenasi Pada ALKANA



Langkah Halogenasi :

1. **Halogen terbelah** menjadi dua partikel netral “radikal bebas” atau “radikal”.

Suatu radikal adalah sebuah atom atau kumpulan atom yang mengandung satu atau lebih elektron yang tidak memiliki pasangan.

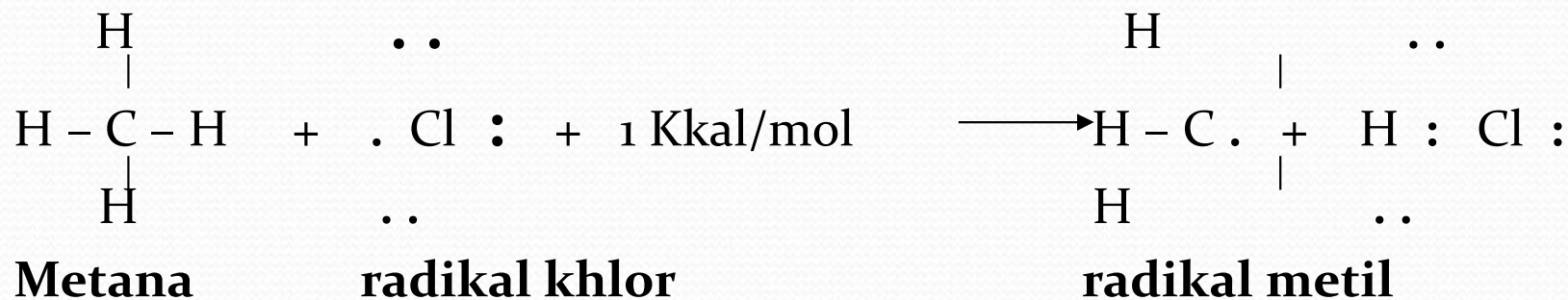




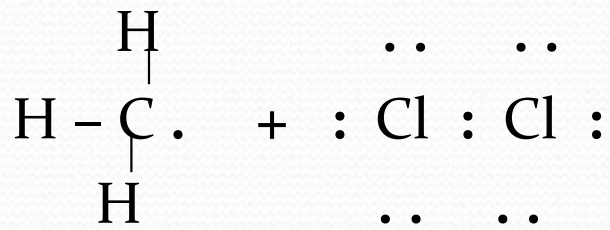
partikel reaktif energi tinggi

2. Langkah penggandaan

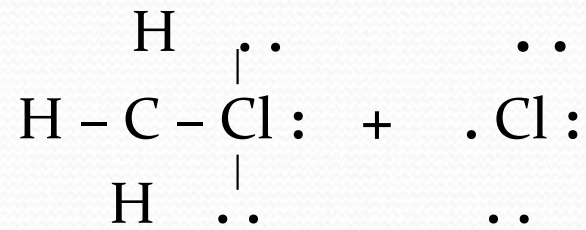
▪ Langkah 1



Langkah 2



Radikal metil Klor



Khlor metan radikal klor
(metil khlorida)

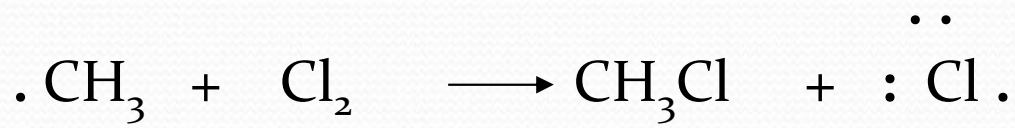


Gas pendingin

Radikal klor yg baru akan bergabung dengan metana lain

→ siklus penggandaan terus berjalan → “reaksi Berantai radikal bebas”

Reaksi Rantai Radikal Bebas



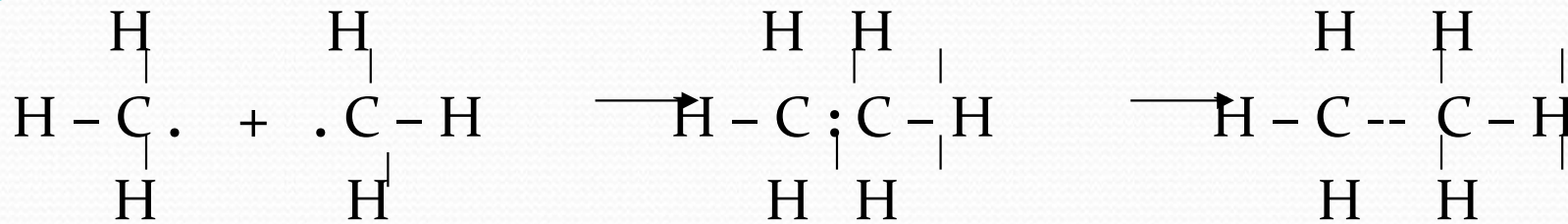
Reaksi rantai akan berlangsung terus sampai semua reaktan terpakai atau sampai radikal dimusnahkan

- 3. Langkah akhir

Bagaimana memusnahkan radikal?

Cara : menggabungkan dua buah radikal — non radikal
disebut : reaksi penggabungan (coupling reaction)

Coupling Reaction



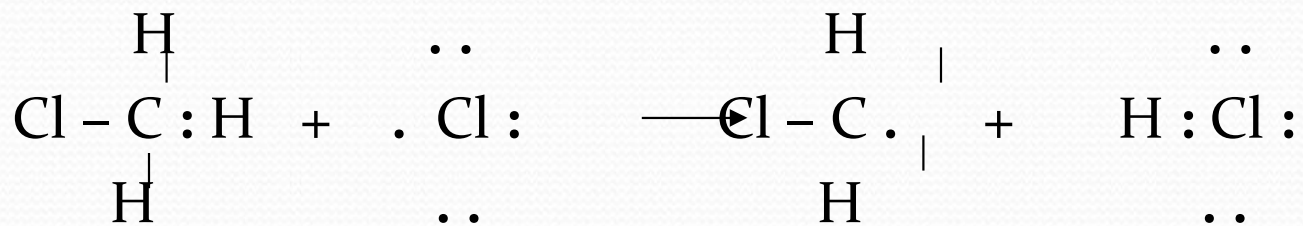
Dua radikal metil

Etana

Permasalahan : “ **Reaksi Campuran** ”

Ketika khlorinasi metana berlangsung \longrightarrow menurunkan Konsentrasi metana, tetapi meningkatkan konsentrasi khlormetan \longrightarrow tumbukan antara radikal khlor dengan Dg khlormetan, bukan dengan metana.

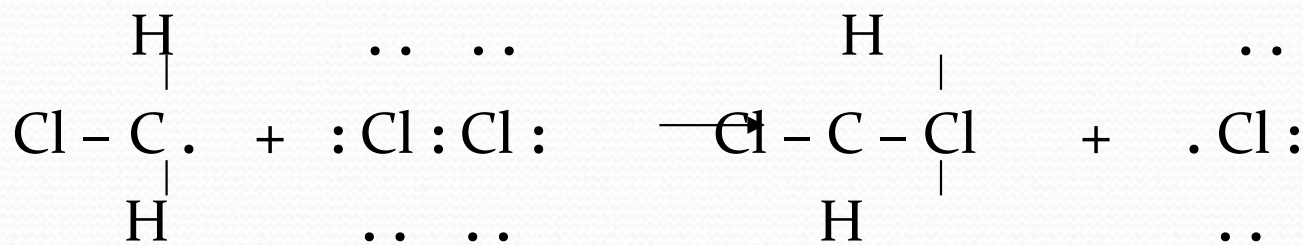
Reaksi :



Khlorometan

Radikal

Khlorometil



Dikhlorometana

(pelarut lemak)

Reaksi Klorinasi dari radikal bebas metan yang menghasilkan hasil campuran

$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{CCl}_4$ dan Hasil gabungan senyawa-senyawa hasil.

CHCl_3 : Kloroform \longrightarrow senyawa beracun, pernah sebagai anestetik

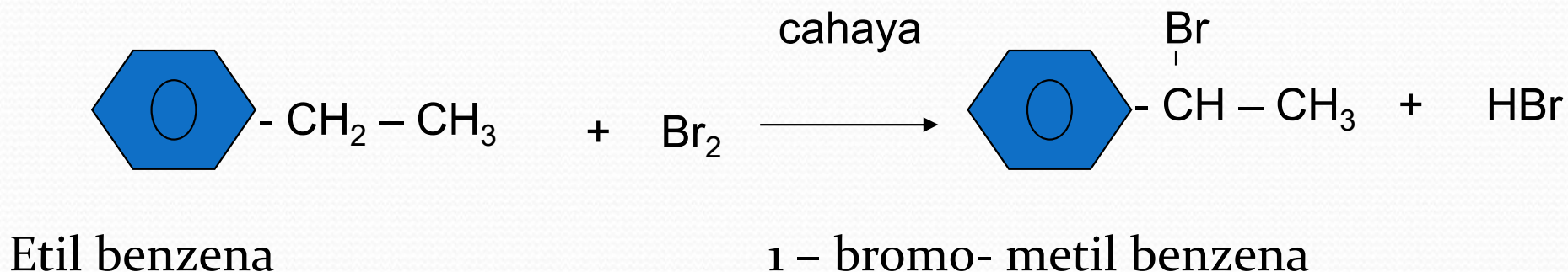
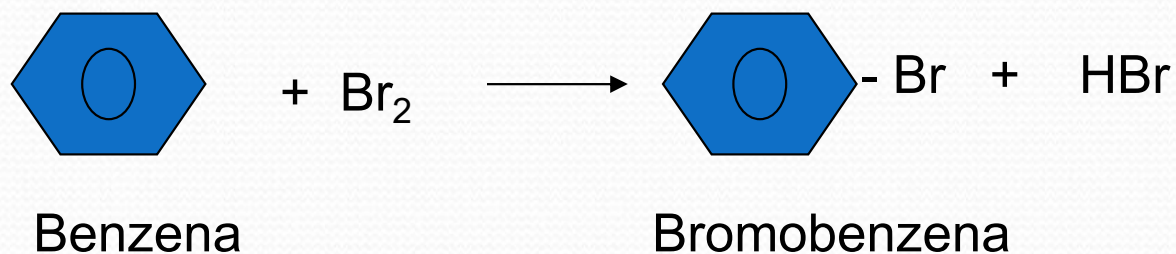
CCl_4 : pelarut, reagen beracun

B. Halogenasi Pada Senyawa Aromatik

- Reaksi benzen dengan Brom (Br_2) atau Klor (Cl_2)

↓
Halobenzena

Katalisator : Besi (Fe- III) Halida / Fe Br_3



REAKSI OKSIDASI

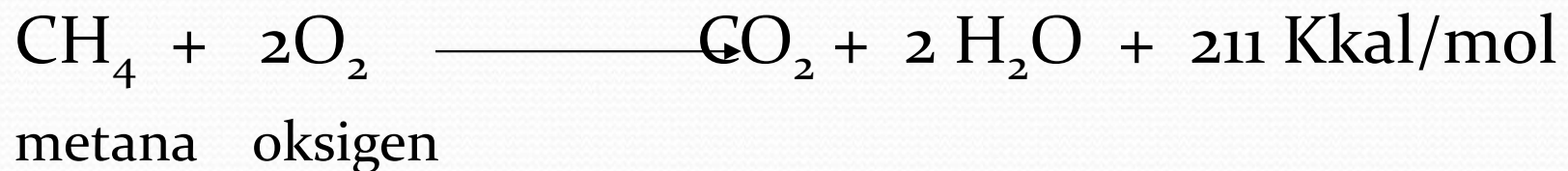
1. Oksidasi Pada Alkana

- Sulit dioksidasi dengan oksidator lemah/agak kuat, seperti : KMnO_4
- Mudah dioksidasi oleh oksigen dari udara jika dibakar



keluar panas, cahaya (reaksi pembakaran)

percikan api



Pembakaran Tidak Sempurna

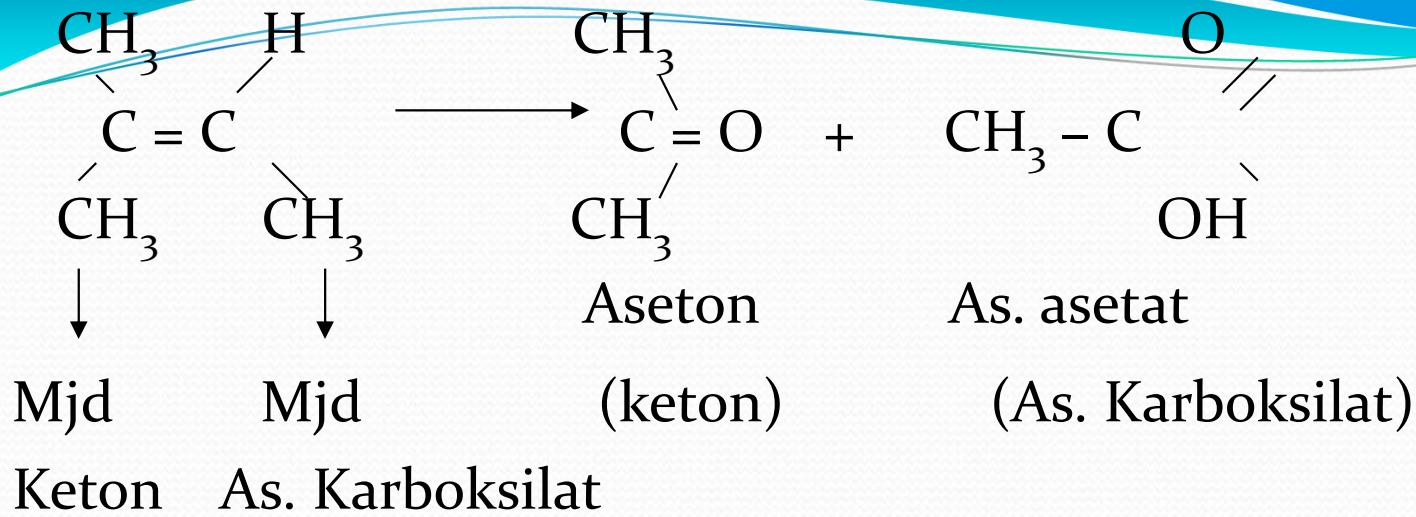
- Pembakaran dengan jumlah oksigen yang kurang

Contoh :

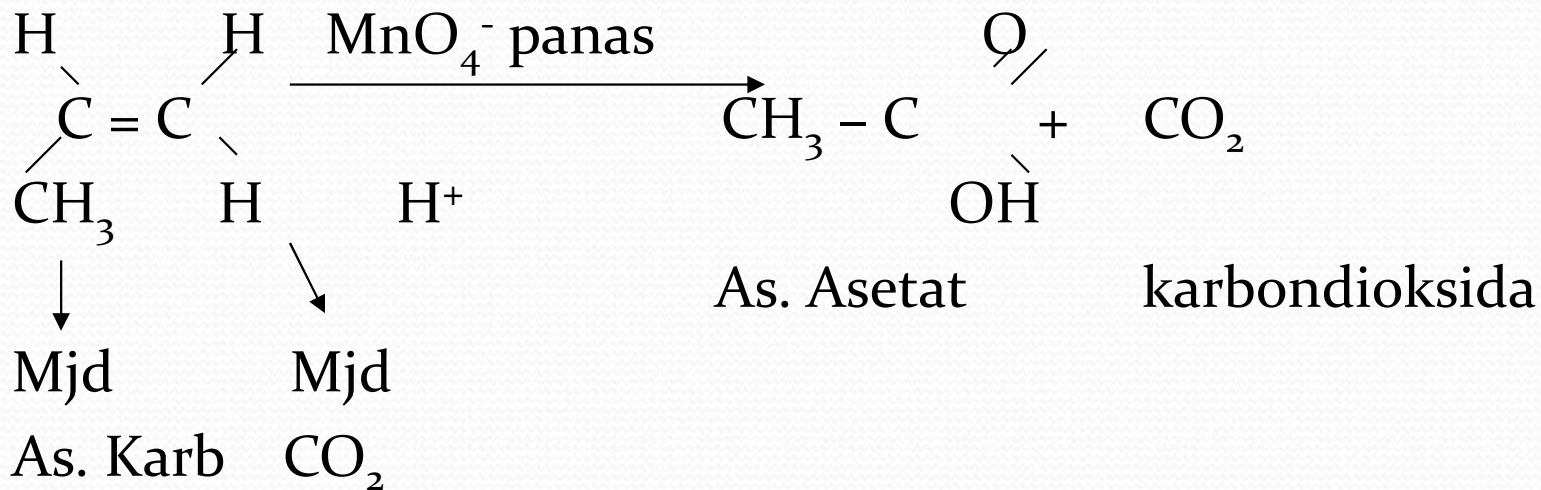


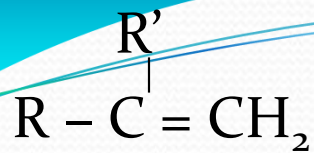
2. Oksidasi Pada Alkena

Hasil oksidasi : Keton dan asam karboksilat

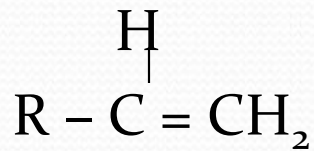
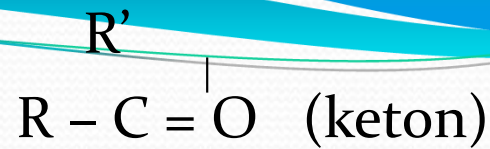


Reaksi diatas, diperlukan : MnO_4^- panas dan ion H^+

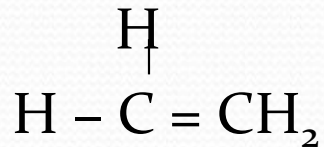
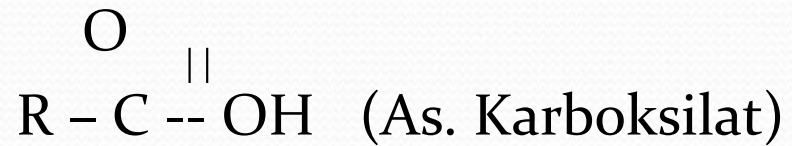




menghasilkan



menghasilkan



menghasilkan



3. Oksidasi Pada Alkohol

- Alkohol primer \longrightarrow aldehid
- Alkohol sekunder \longrightarrow keton

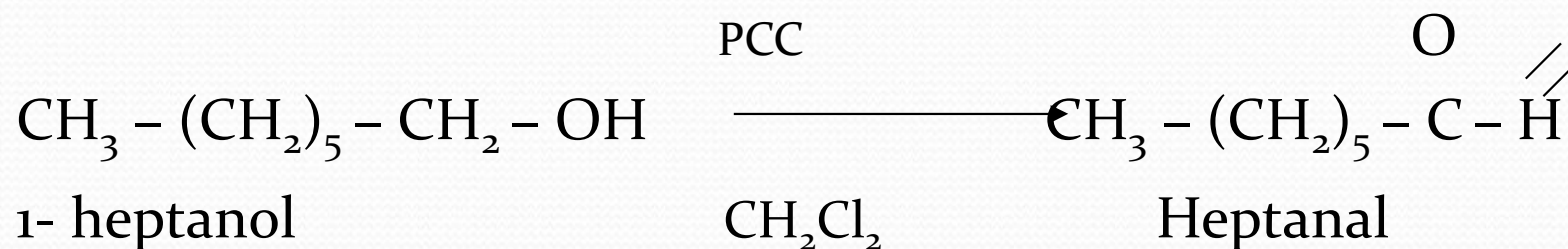
Alkohol Primer :

Dengan oksidator kuat :

Alkohol primer \longrightarrow Aldehid \longrightarrow As. Karboksilat

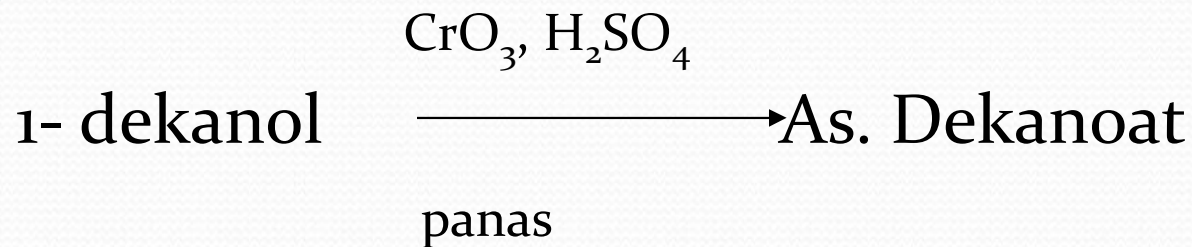
Di Lab : oksidatornya berupa PCC (Piridinium Chloro Chromat). Alkohol primer \longrightarrow Aldehid

Contoh :



Oksidator kuat : Larutan panas $\text{KMnO}_4 + \text{OH}^-$, diikuti asidifikasi
Larutan panas $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (pereaksi Jones)

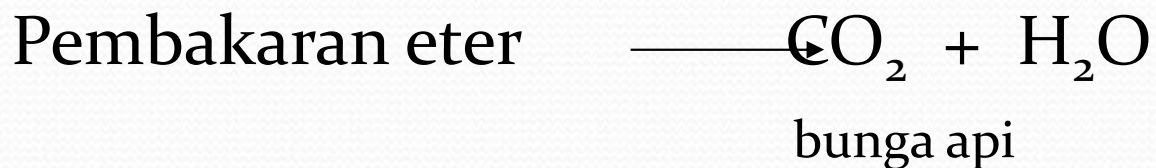
Contoh :



b. Alkohol Sekunder



4. Oksidasi Pada Eter



5. Oksidasi Pada Aldehid

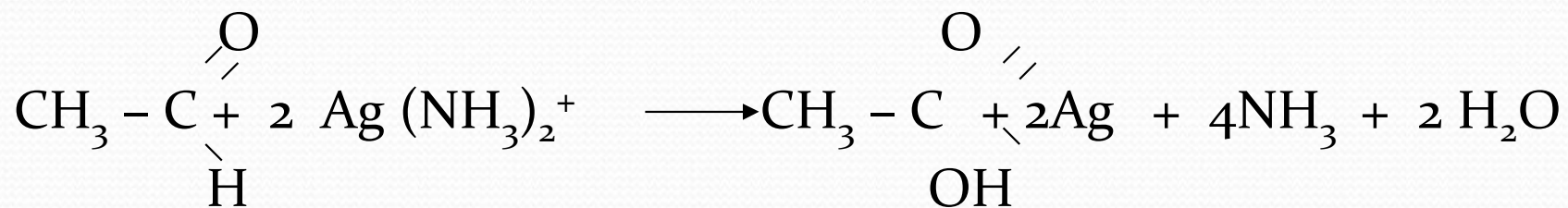
Oksidasi aldehid dengan pereaksi Tollens \longrightarrow

As. Karboksilat + Ag_(endapan) + NH₃ + air

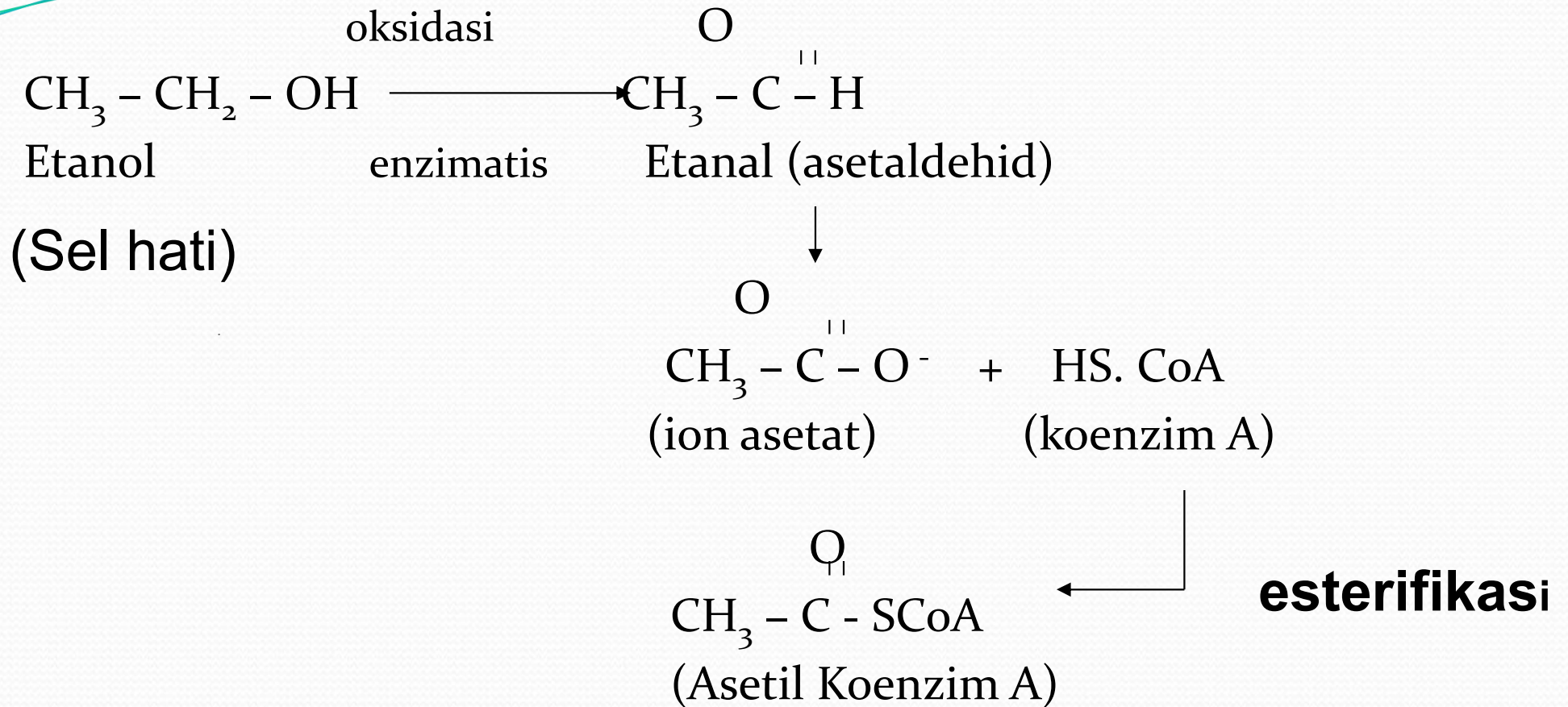
Pereaksi Tollens : Ag (NH₃)₂⁺



Contoh :



OKSIDASI BIOLOGIS ETANOL



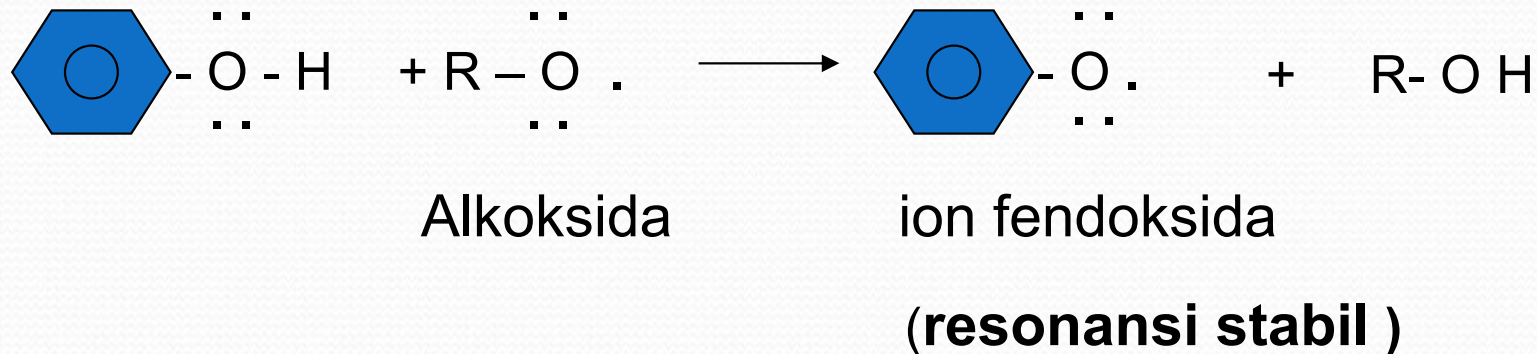
H. S. CoA

- CoA adalah koenzim A (suatu kompleks)
- .SH adalah -SH : gugus sulfhidril

Gugusan asetil koenzim A di atas dapat dirubah menjadi senyawa lain yang diperlukan dalam sistim biologis, seperti : H₂O; CO₂ dan energi metabolis

FENOL SEBAGAI ANTIOKSIDAN

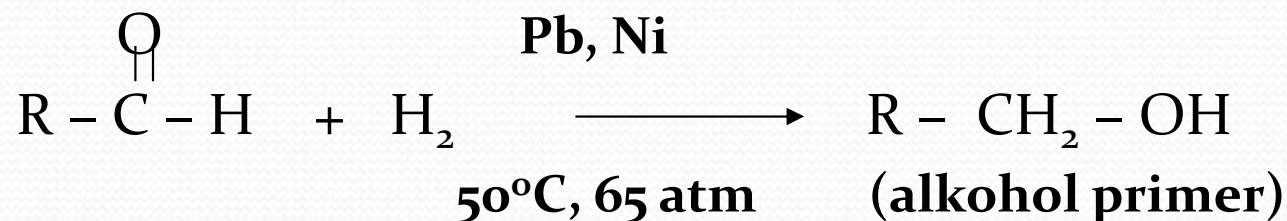
Jika fenol bereaksi dengan radikal intermediet, maka akan menghasilkan radikal fenolik yang stabil dan tidak reaktif dan mengakhiri radikal yang tdk diinginkan



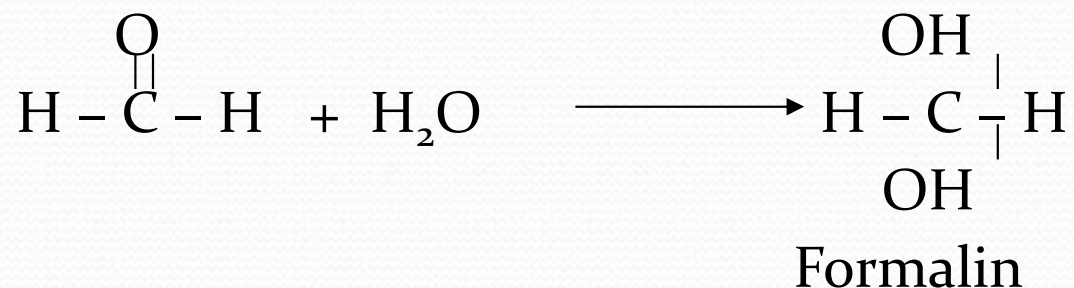
Fenol digunakan sebagai zat pengawet makanan karena bisa menangkap radikal bebas

REAKSI ADISI PADA ALDEHID

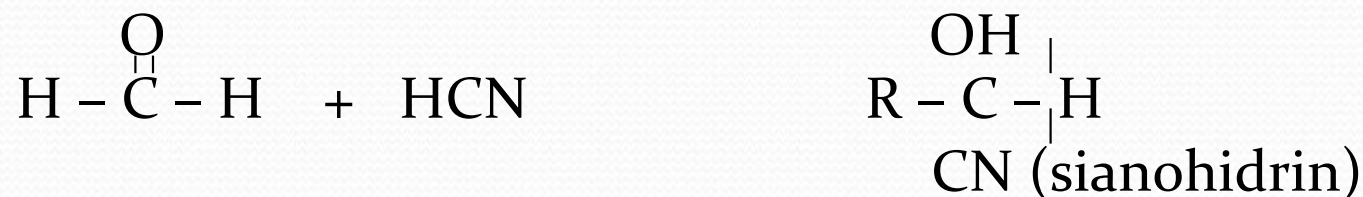
1. Adisi dengan H₂



2. Adisi dengan H₂O



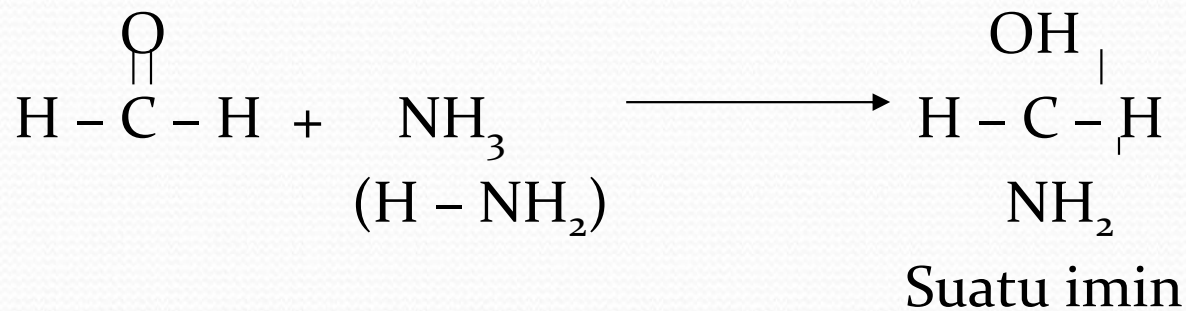
3. Adisi dengan HCN



Sianohidrin : gugus OH⁻ dan CN⁻ pada atom C yang sama.

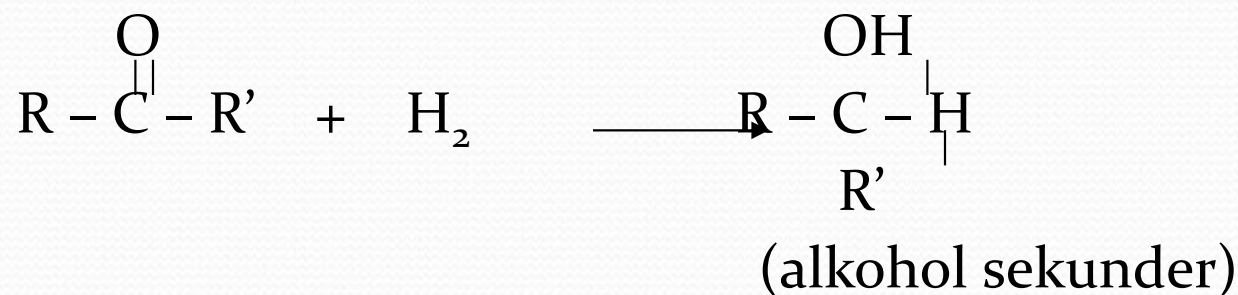
Contoh : mandelonitril, zat yang dihasilkan oleh lipan
(*Apheloria corrugata*)

4. Adisi dengan NH₃

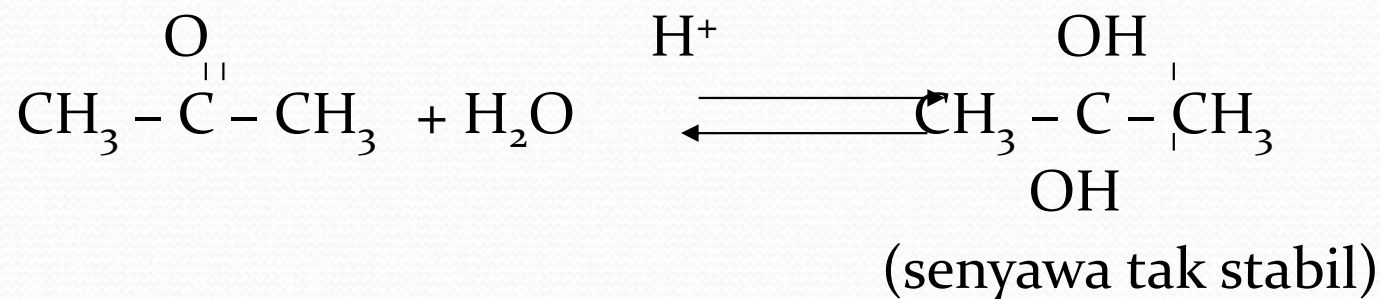


ADISI PADA KETON

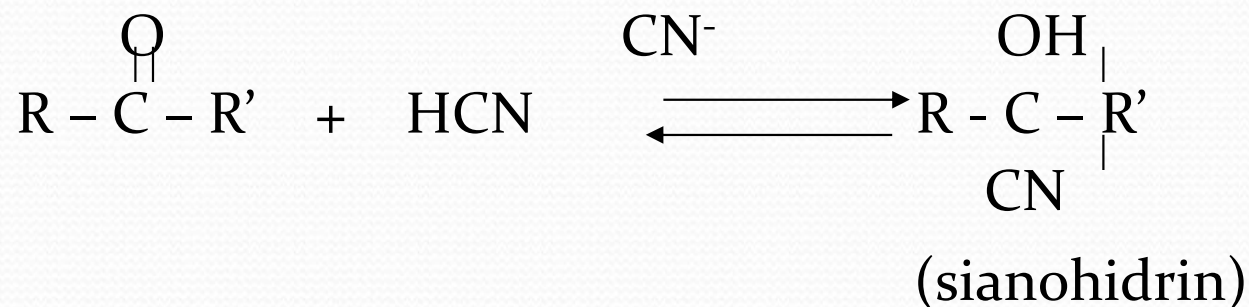
1. Adisi dengan H₂



2. Adisi dengan H₂O



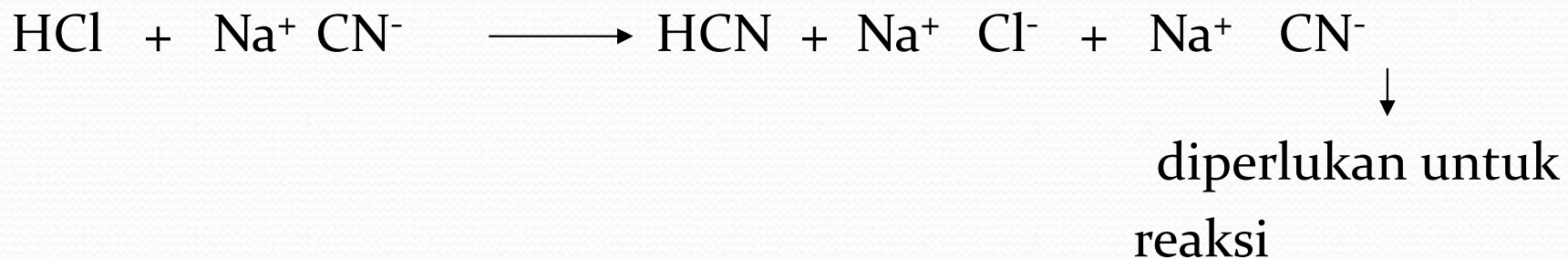
3. Adisi dengan HCN



Pada pembuatan HCN, karena toksisitasnya tinggi dan Td.

Rendah, maka caranya : menambahkan H_2SO_4 atau HCl

Ke dalam NaCN atau KCN

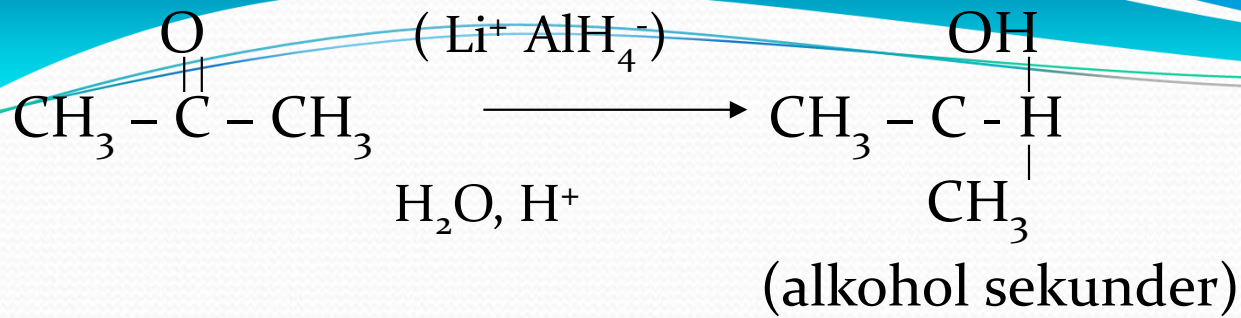


REAKSI REDUKSI

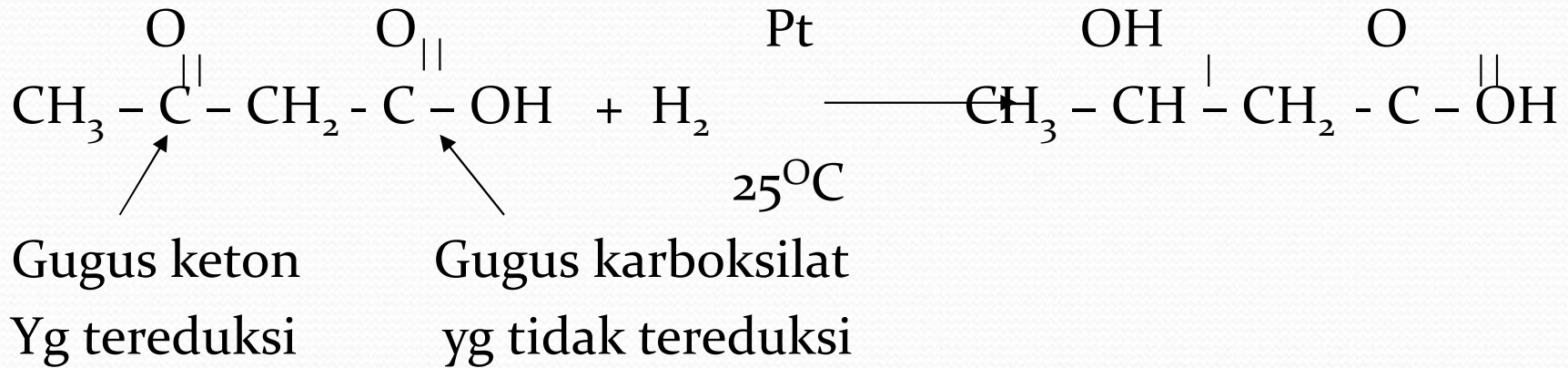
1. Reduksi pada keton

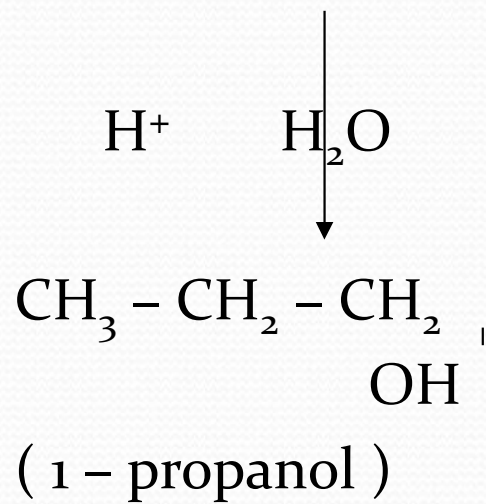
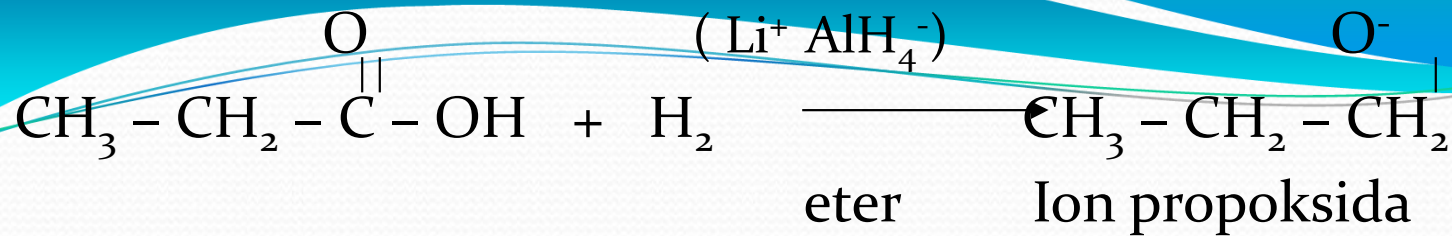
Reduksi keton menghasilkan alkohol sekunder.

Reduktor : Natrium Borohibrida ($Na^+ BH_4^-$), Litium Alumunium Hibrida ($Li^+ AlH_4^-$)



2. Reduksi Pada karboksilat



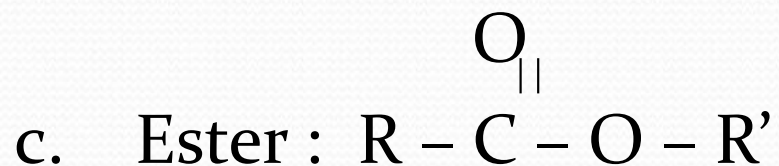
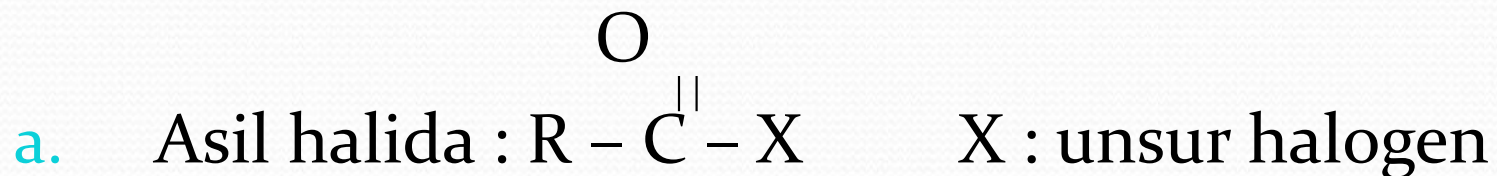


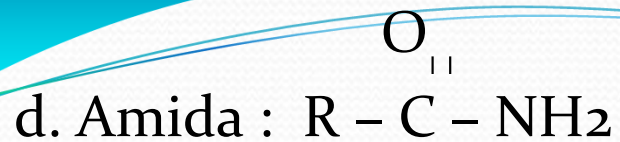
REAKSI HIDROLISIS

1. Hidrolisis Turunan Asam Karboksilat

Turunan asam karboksilat : senyawa yang menghasilkan asam karboksilat apabila dihidrolisis.

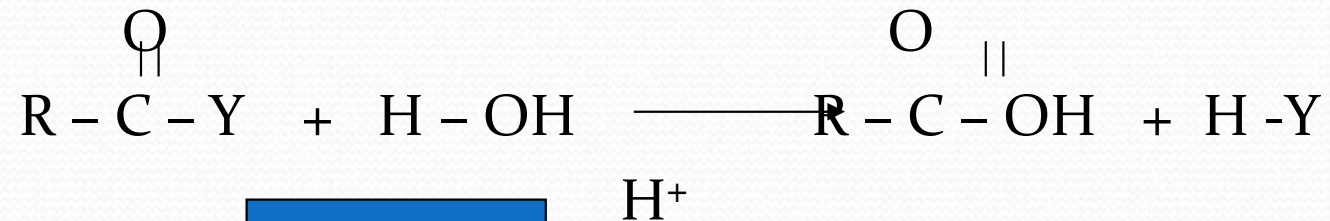
Beberapa turunan karboksilat :





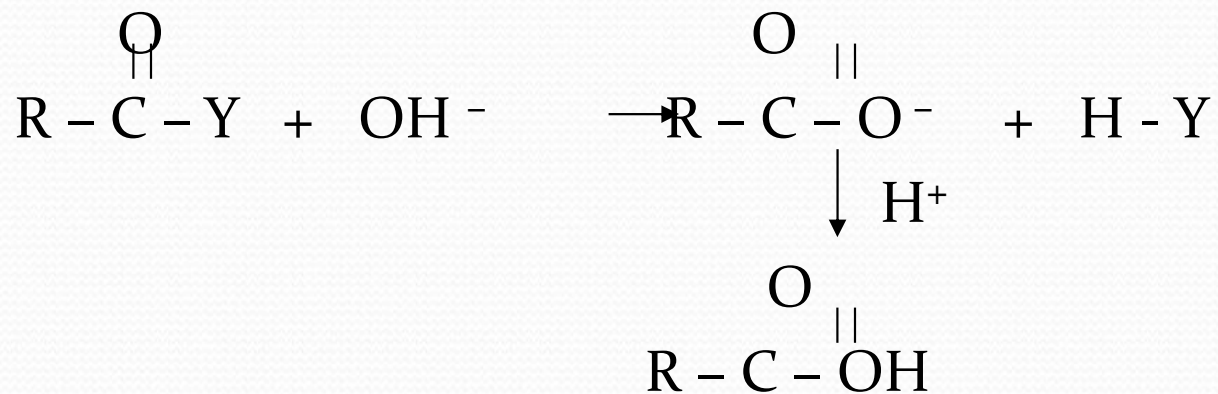
Hidrolisis Asil halida

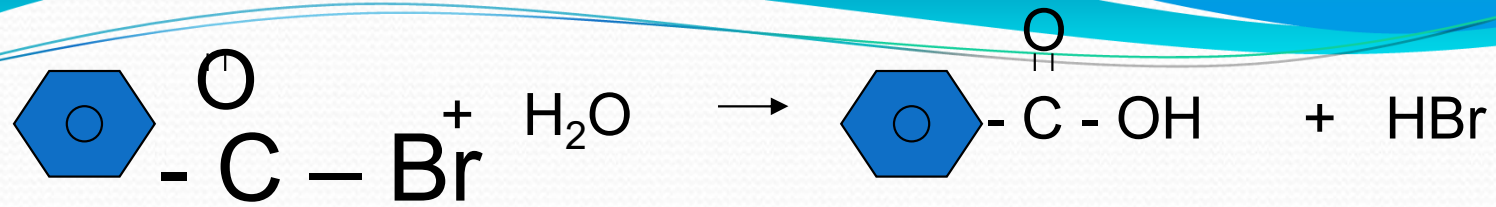
- Hidrolisis dalam asam :



Y : halogen

- Hidrolisis dalam basa :





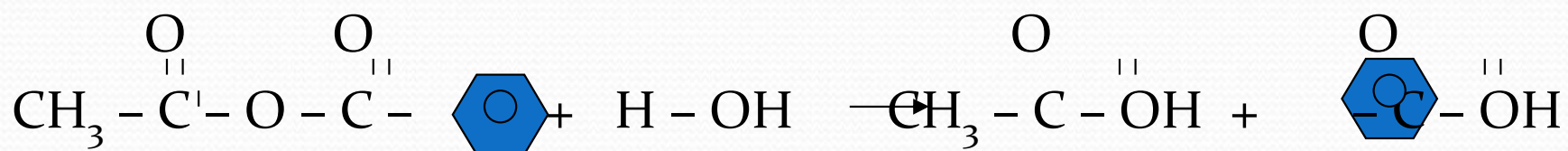
Benzoil
Bromida

Asam
benzoat

Hidrolisis pada Anhidrida Asam Karboksilat



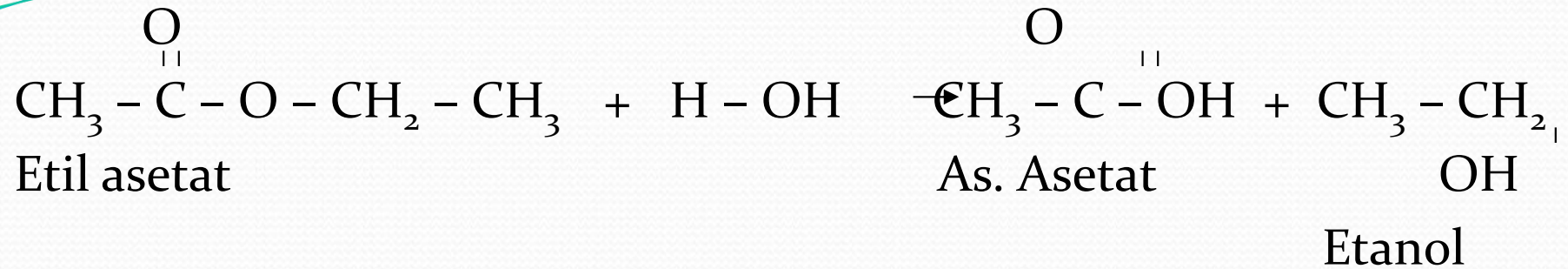
Contoh :



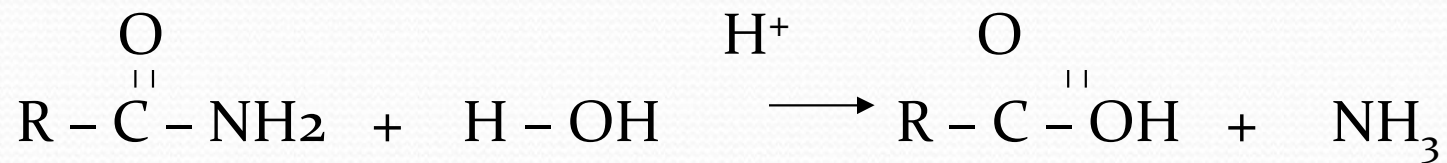
Hidrolisis pada Ester



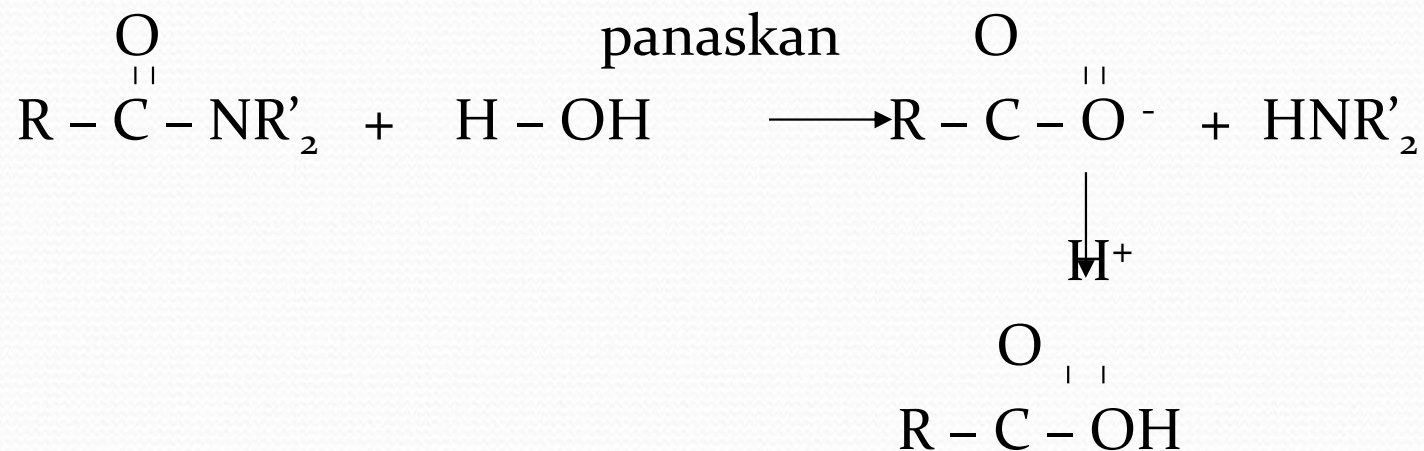
Contoh :



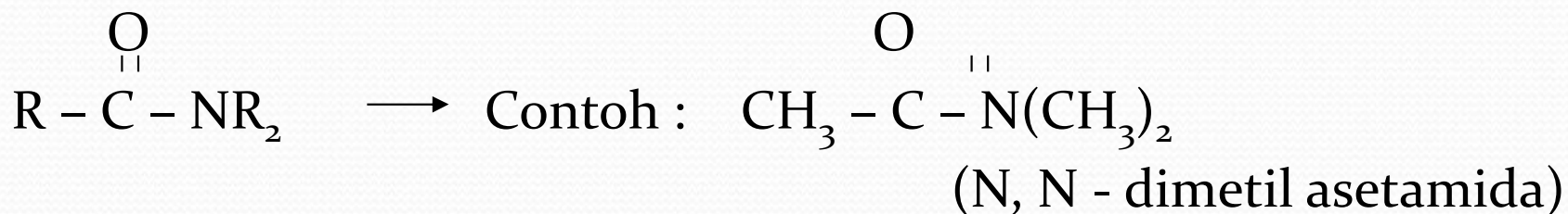
Hidrolisis Amida dalam larutan asam

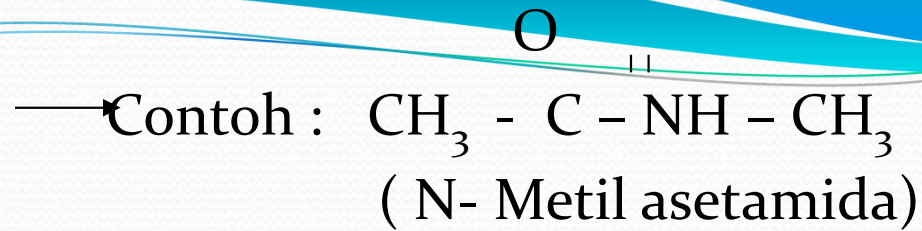


Hidrolisis Amida dalam larutan basa



Macam Amida





Titik lebur dan titik didih masing – masing amida berbeda

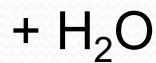
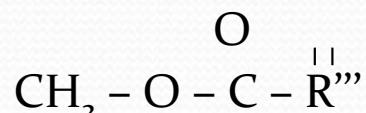
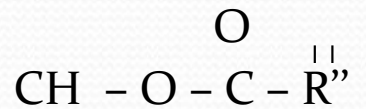
- Asetamida → TL : 82°C dan TD : 221°C
- N-Metil asetamida → TL : 28°C dan TD : 204°C
- N, N – dimetil asetamida → TL : -20°C dan TD : 165°C

Hidrolisis Trigliserida

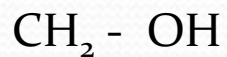
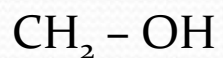
Hidrolisis : ditambahkan enzim atau asam

Penyabunan : ditambahkan alkali

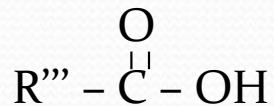
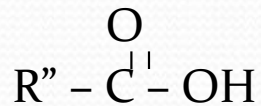
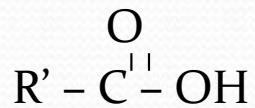
hidrolisis



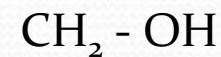
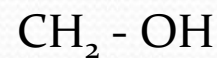
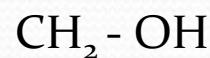
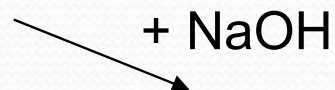
Asam / enzim



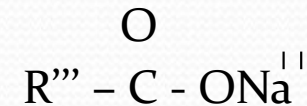
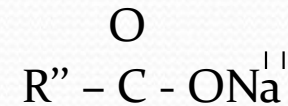
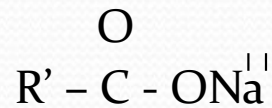
+



penyabunan



+





REAKSI DALAM SENYAWA ANORGANIK

Jenis analisis

- Analisis makro
 - Kuantitas zat 0,5 – 1 g
 - Volume yang dipakai sekitar 20 ml
- Analisis semimikro
 - Kuantitas zat sekitar 0,05 g
 - Volume yang dipakai sekitar 1 ml
- Analisis mikro
 - Kuantitas zat kurang dari 0,01 g
 - Volume yang dipakai < 1 ml

Keuntungan analisis semimikro

- Penggunaan zat yang sedikit
- Kecepatan analisis tinggi
- Ketajaman pemisahan yang meningkat
- Penggunaan asam sulfida lebih sedikit
- Penghematan peralatan

Jenis uji

- Reaksi Kering
- Reaksi Basah

Reaksi Kering: Beberapa logam mempunyai warna nyala yang spesifik sehingga dapat dilakukan **uji warna nyala** sebagai salah satu cara identifikasi kation dengan **reaksi kering**. Untuk uji reaksi kering metode yang sering dilakukan yaitu :

- Reaksi nyala dengan kawat nikrom
- Reaksi nyala beilstein
- Reaksi nyala untuk borat

Reaksi basah merupakan jenis identifikasi zat secara kualitatif yang sering digunakan pada umumnya, senyawa NO_3 hanya membentuk cincin coklat jika direaksikan dengan senyawa Fero sulfat dan H_2SO_4 . Contoh: Reaksi redoks, reaksi asam-basa, kompleks, dan reaksi pengendapan.

Reaksi Kering

- Pemanasan
- Uji Pipa tiup
- Uji Nyala
- Uji spektroskopi
- Uji Manik Boraks
- Uji manik fosfat
- Uji Manik natrium karbonat

Analisis cara kering ... (1)

8 *Perubahan pada pemanasan*

- sedikit zat dalam tabung uji dipanaskan perlahan-lahan dan akan terjadi perubahan yang dapat diamati.

Pengamatan	Kesimpulan
Pengarangan karena pembakaran dan terbentuk karbondioksida	Zat-zat organik
Hitam tapi tidak disertai pembakaran dan bau	Garam Cu, Mn, Ni
Kuning (panas), putih (dingin)	ZnO dan garam-garam Zn
Kuning coklat (panas), kuning (dingin)	SnO ₂ dan BiO ₃
Kuning (panas / dingin)	PbO dan garam Pb
Coklat (panas / dingin)	CdO dan garam Cd
Merah hitam (apanas), coklat (dingin)	Fe ₂ O ₃
Putih (panas / dingin)	Garam Na, K, Ba, Ca, Mg, Pb ³

Analisis cara kering ... (2)

■ Pemeriksaan warna nyala logam

- sedikit zat dalam gelas arloji dibasahi HCl pekat, beberapa kristal dipijarkan menggunakan kawat platina (Pt) di atas huncan

Tabel 3. Warna nyala beberapa logam

Logam	Warna	Logam	Warna
Na	Kuning	Ba	Hijau kekuningan
K	Ungu	Ca	Merah kekuningan
Li	Merah	Sr	Merah tua



Uji nyala / flame test

- Uji perubahan warna api karena pembakaran suatu senyawa
- Tiap logam memberikan warna yang berbeda-beda
- Terjadi karena eksitasi elektron oleh panas

Reaksi Basah

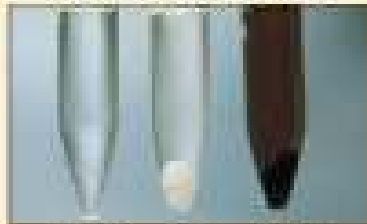
Uji dilakukan dengan zat-zat dalam larutan.

Suatu reaksi diketahui berlangsung bila:

- Terbetuknya endapan
- Pembebasan gas
- Perubahan warna

Analisis cara basah

SILVER COMPOUNDS



AgNO₃, AgCl, AgOH

(a) Nitrates are generally soluble, as are chlorides (except AgCl). Hydroxides are generally not soluble.

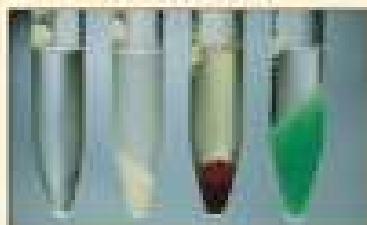
SULFIDES



(NH₄)₂S, CoS, SnS₂, PbS

(b) Sulfides are generally not soluble (exceptions include salts with NH₄⁺ and Na⁺).

HYDROXIDES



NaOH, Ca(OH)₂, Fe(OH)₃, Ni(OH)₂

(c) Hydroxides are generally not soluble except when the cation is a Group IA metal.

- Hasil reaksi dapat diketahui dengan mengamati adanya perubahan yang terjadi, yang pada umumnya berupa terbentuknya endapan, timbulnya gas, dan perubahan warna.

Tabel 2. Warna beberapa ion dalam pelarut air

Jenis Ion	Warna	Jenis Ion	Warna
Cu ²⁺	Biru	Mn ²⁺	Merah muda
Cr ³⁺	Hijau	Ni ²⁺	Hiaju
Fe ²⁺	Hijau	CrO ₄ ²⁻	Kuning
Fe ³⁺	Kuning kecoklatan	MnO ₄ ⁻	Ungu

Larutan sampel terlihat berwarna kuning, penambahan asam menyebabkan warnanya berubah menjadi jingga. Uji nyala menunjukkan warna ungu. Tentukan kation dan anion yang

mungkin ada  uliskan persamaan reaksinya.

Copyright : hendri.ept@gmail.com



Reaksi pengendapan ... (1)

Banyak reaksi-reaksi yang menghasilkan endapan berperan penting dalam analisa kualitatif. Endapan tersebut dapat berbentuk kristal atau koloid dan dengan warna yang berbeda-beda. Pemisahan endapan dapat dilakukan dengan penyaringan atau pun sentrifus. Endapan tersebut terbentuk jika larutan menjadi terlalu jenuh dengan zat yang bersangkutan.

Ksp adalah tetapan kesetimbangan untuk kelarutan suatu senyawa ionik yang sukar larut.



$$K_{sp} = [M^+]^m [A^-]^n$$

Suatu larutan jenuh perak klorida mengandung 0,0015 g zat terlarut dalam 1 liter. Hitung Ksp, bila diketahui Mr AgCl = 143,



Reaksi pengendapan ... (2)

Prediksi terbentuknya endapan: Q_{sp} vs K_{sp}

Harga K_{sp} , dapat dibandingkan dengan harga hasil kali konsentrasi ion-ionnya, Q_{sp} untuk mengetahui apakah larutan sudah membentuk endapan atau belum.

- $Q_{sp} = K_{sp}$: pada saat larutan jenuh, tidak ada lagi solut yang akan terlarut.
- $Q_{sp} > K_{sp}$: endapan akan terbentuk.
- $Q_{sp} < K_{sp}$: Larutan belum jenuh, tidak ada endapan yang terbentuk.

Berdasarkan nilai K_{sp} ini maka kation-kation dapat dipisahkan menjadi beberapa kelompok kecil yang selanjutnya dapat memudahkan identifikasi masing-masing kation.

Pembentukan endapan

Larutan jenuh merupakan suatu sistem kesetimbangan, contoh :



Ini merupakan kesetimbangan heterogen karena AgCl dalam bentuk padat, sedangkan Ag^+ dan Cl^- dalam bentuk larutan

Hasil kali kelarutan :

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Bila K_s terlewati artinya kesetimbangan bergeser kearah kanan, akan terbentuk endapan AgCl

Perubahan warna / Pembentukan kompleks

- Suatu ion (atau molekul) kompleks terdiri dari suatu atom (ion) pusat dan sejumlah ligan
 - Ion pusat adalah ion logam
 - Ligan adalah ion atau molekul yang memiliki pasangan elektron bebas
- contoh : CN^- , NO_2^- , H_2O , NH_3 dll

Perubahan warna / Pembentukan kompleks

- Fenomena penting yang sering terjadi “bila kompleks terbentuk adalah kenaikan kelarutan”
- Banyak endapan bisa melarut karena pembentukan kompleks
- Contoh :
 - $\text{AgCN}_{(s)} + \text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
Penambahan CN berlebih menyebabkan endapan berubah menjadi ion yang larut

ANALISA KATION DAN ANION

KATION

Kation adalah ion yang bermuatan positif. Ion ini terjadi karena atom netral melepaskan elektron pada kulit terluarnya (kulit valensi). Dalam sistem periodik unsur, kecenderungan atom-atom yang berada pada sisi kiri, golongan IA dan IIA, membentuk ion positif. Pada golongan IA akan membentuk kation bermuatan +1, contoh: Na^+ , Li^+ , dan K^+ . Pada golongan IIA akan membentuk kation bermuatan +2, contoh: Ba^{+2} , Mg^{+2} , dan Ca^{+2} .

Periodic Table of the Elements

1 1IA 1A	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A	
1 H Hydrogen 1.008																		2 He Helium 4.002
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012												5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948	
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.711	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.4	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.294	
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [209]	86 Rn Radon [222]	
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [282]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]	

Lanthanide Series

57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.255	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967
----------------------------------	-------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	---------------------------------

Actinide Series

89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium [232]	91 Pa Protactinium [231]	92 U Uranium [238]	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [260]
-------------------------------	------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

Alkali Metal	Alkaline Earth	Transition Metal	Basic Metal	Semimetal	Nonmetal	Halogen	Noble Gas	Lanthanide	Actinide
--------------	----------------	------------------	-------------	-----------	----------	---------	-----------	------------	----------

Daftar Beberapa Jenis Kation dan Anion

Kation :

- *Na⁺ Natrium
- *K⁺ Kalium
- *Ag⁺ Argentum/Perak
- *Mg²⁺ Magnesium
- *Ca²⁺ Kalsium
- *Sr²⁺ Stronsium
- *Ba²⁺ Barium

Anion :

- *OH⁻ Hidroksida
- *F⁻ Fluorida
- *Cl⁻ Klorida
- *Br⁻ Bromida
- *I⁻ Iodida
- *CN⁻ Sianida
- *O²⁻ Oksida

ANION

Anion adalah ion yang bermuatan negatif. Ion ini terjadi karena atom netral menerima elektron. Dalam sistem periodik unsur, kecenderungan atom-atom yang berada pada sisi kanan, golongan VIA dan VIIA, membentuk ion negatif. Pada golongan VIA akan membentuk anion bermuatan -2, contoh: O^{2-} dan S^{2-} . Pada golongan VIIA akan membentuk anion bermuatan -1, contoh: F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} dan I^{-} .

Analisis Kation

Klasifikasi Kation

Klasifikasi kation yang paling umum didasarkan pada **perbedaan kelarutan** dari:

- Klorida
- Sulfida
- Karbonat

Klasifikasi Kation

- ▶ Golongan I : membentuk **endapan dengan HCl encer**
 - Pb^{2+} , Hg^+ , Ag^+
- ▶ Golongan II : tidak bereaksi dengan HCl, membentuk **endapan dengan H_2S**
 - $\text{Hg}(2+)$, Bi^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{3+}
- ▶ Golongan III : membentuk **endapan dengan NH_4S**
 - Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}
- ▶ Golongan IV : membentuk **endapan dengan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$**
 - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
- ▶ Golongan V : **tidak bereaksi dengan reagen golongan sebelumnya**
 - Mg , Na , NH_4^+ , Li , H

Analisis kation

- Menurut sistematika berikut, kation digolongkan berdasarkan atas perbedaan kelarutan dari garam klorida, sulfida dan karbonat sebagai berikut : Gol I (Gol. Asam Klorida), II (Gol. Asam Sulfida), III (Gol. Amonium Sulfida), IV (Gol. Amonium Karbonat), V (Gol. Sisa).

Golongan	Kation	Pereaksi pengendap/kondisi
1	Ag^+ , Hg^+ , Pb^{2+}	HCl 6 M
2	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+}	H_2S 0,1 M pada pH 0,5
3	Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	H_2S 0,1 M pada pH 9
4 dan 5	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Tidak ada pereaksi pengendap golongan

Golongan 4, dapat mengendap dengan larutan Amonium Karbonat

Lab Procedures For Qualitative Kation Analysis

Solution containing ions of all cation groups

Larut
↓
+ HCl encer
filtration → Mengendap : AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂ (Gol. I)

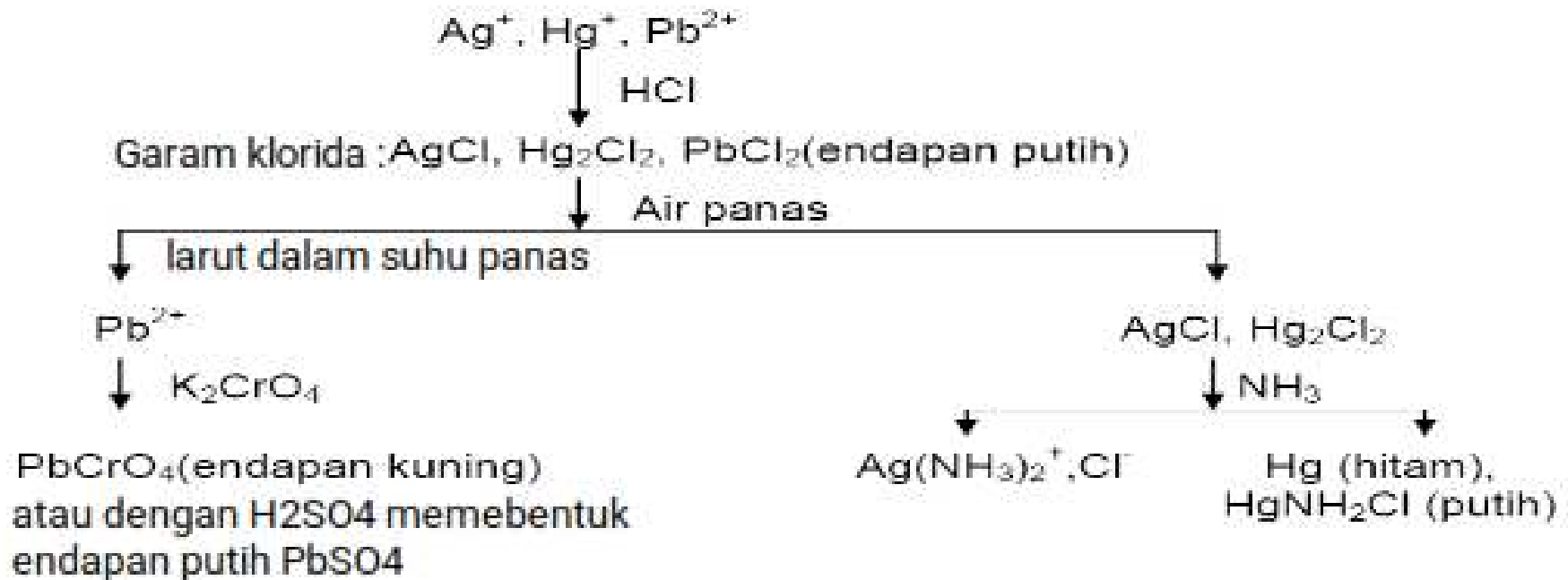
Larut
↓
+ H₂S (pH 0,5)
filtration → Mengendap : CuS, CdS, HgS, Bi₂S₃ (Gol. II A), SnS₂, Sb₂S₃ (Gol. II B)
+ Amonium polisulfida → filtration (Gol II B larut)

Larut
↓
+ NH₄OH + NH₄Cl + (NH₄)₂S (pH 9)
filtration → Mengendap : CoS, FeS, MnS, NiS, ZnS, Al(OH)₃, Cr(OH)₃ (Gol. III)

Larut
↓
filtration → Mengendap : BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃ (Gol. IV)
+ (NH₄)₂CO₃

Larutan : Na⁺, K⁺, NH₄⁺ ions (Gol. V)

Analisis kation Golongan I



Suatu sampel diketahui mengandung kation golongan I. Penambahan K_2CrO_4 pada filtrat air panasnya membentuk endapan kuning. Endapan sisa setelah penambahan air panas larut seluruhnya dengan penambahan amoniak. Tentukan kation yang ada dan tidak ada? jelaskan alasan anda!

Analisis kation Golongan II

Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Hg²⁺	+ asam nitrat → merkuri tidak larut yang lain larut	Endapan HgS (hitam) Reduksi oleh Sn ²⁺ → Hg ₂ Cl ₂ (putih)	$3\text{CuS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $3\text{HgS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 12\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{HgCl}_2 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{putih}) + \text{Sn}^{4+}$
Pb²⁺	PbSO ₄ sangat tidak larut dalam air	+ amonium asetat → Pb-asetet + K ₂ CrO ₄ → PbCrO ₄ (kuning)	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 (\text{putih})$ $\text{PbSO}_4 + 4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{biru}) + 2\text{NH}_4^+$
Bi³⁺	NH ₄ OH berlebih → Bi(OH) ₃ tidak larut	Reduksi Bi(OH) ₃ → logam Bi (hitam)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow 2\text{Bi} + 3\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$
Cu²⁺ dan Cd²⁺	NH ₄ OH berlebih → Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ , Cd(OH) ₂ larut	Larutan Cu (biru) [Cu ₂ Fe(CN) ₆] (merah) Cd ₂ (kuning)	$2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 9\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuCN}_2 + \text{CNO}^- + 8\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$

Analisis kation Golongan III

Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Fe^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ hidoksida besi larut	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (biru prusian) $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ (merah)	$4\text{Fe}^{3+} + 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$
Co^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ hidoksida Co lambat larut	+ KSCN dalam alkohol \rightarrow kompleks $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ (biru),	$\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- \rightarrow \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ perlu ditambah $\text{NaF} \rightarrow \text{FeF}_6^{3-}$ (tidak berwarna)
Mn^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ hidoksida Mn lambat larut	Oksidasi $\text{Mn}^{2+} \rightarrow$ MnO_4^- (ungu dg NaBiO_3)	$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{H}_2\text{BiO}_6 + 9\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Al^{3+} dan Cr^{3+}	+ $\text{NaOH} \rightarrow$ larut	+ asam nitrat + cromat $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (jingga) + $\text{NH}_4(\text{OH})$ \rightarrow endapan Al (putih)	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

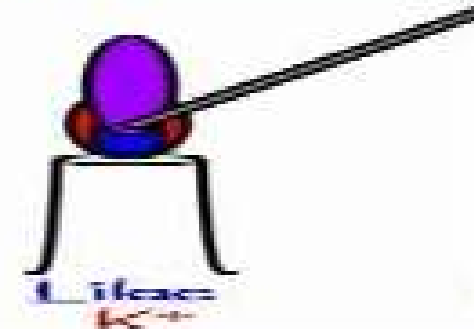
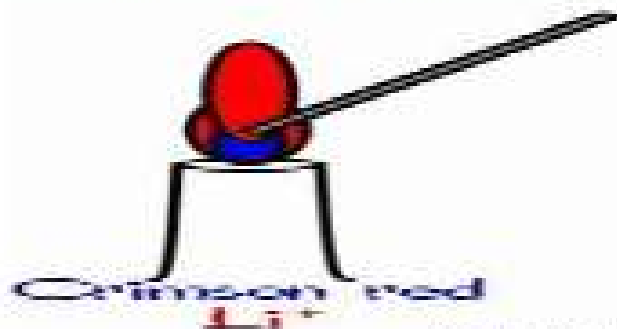
Analisis kation Golongan IV

Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Ca^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ kalsium sulfat agak larut, + amonium oksalat \rightarrow Ca-oksalat sangat tidak larut	Ca-oksalat (endapan putih)	Larutan dibuat basa untuk mencegah kelarutan Ca-oksalat
Ba^{2+}	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ barium sulfat sangat tidak larut dalam air	+ Amonium sulfat \rightarrow endapan barium (putih) Uji nyala \rightarrow nyala hijau kekuningan	



Analisis kation Golongan V

Kation	Pemisahan	Identifikasi	Keterangan
Mg^{2+}	+ Na_2HPO_4 keadaan basa \rightarrow $MgNH_4PO_4$ (mengendap)	+ pereaksi magneson I / II + $NaOH \rightarrow Mg(OH)_2$ (putih) mengadsorpsi magneson (biru)	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4$
Na^+ K^+ NH_4^+	Tidak mengendap dengan pereaksi- pereaksi sebelumnya	Uji nyala \rightarrow nyala Na^+ (kuning), K^+ (merah keunguan) Gas NH_4^+ (bau amoniak)	endapan kuning [$NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_6$]. endapan kuning [$K_2NaCo(NO_2)_6$]


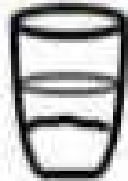
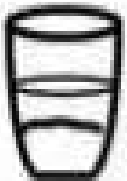











Using aqueous sodium hydroxide

TESTS FOR CATIONS

UNKNOWN

Add drops of sodium hydroxide solution

	White precipitate	$\xrightarrow{\text{Excess NaOH}}$		Insoluble in excess	Ca^{2+}
	White precipitate	$\xrightarrow{\text{Excess NaOH}}$		Soluble in excess	Al^{3+}
	Blue precipitate	$\xrightarrow{\text{Excess NaOH}}$		Insoluble in excess	Cu^{2+}
	Dark green precipitate	$\xrightarrow{\text{Excess NaOH}}$		Insoluble in excess	Fe^{2+}
	Red brown precipitate	$\xrightarrow{\text{Excess NaOH}}$		Insoluble in excess	Fe^{3+}
	White precipitate	$\xrightarrow{\text{Excess NaOH}}$		Soluble in excess	Zn^{2+}

Copyright © 2013 Edmentum - All rights reserved. Edit document at www.edmentum.com

Using Aqueous Ammonia

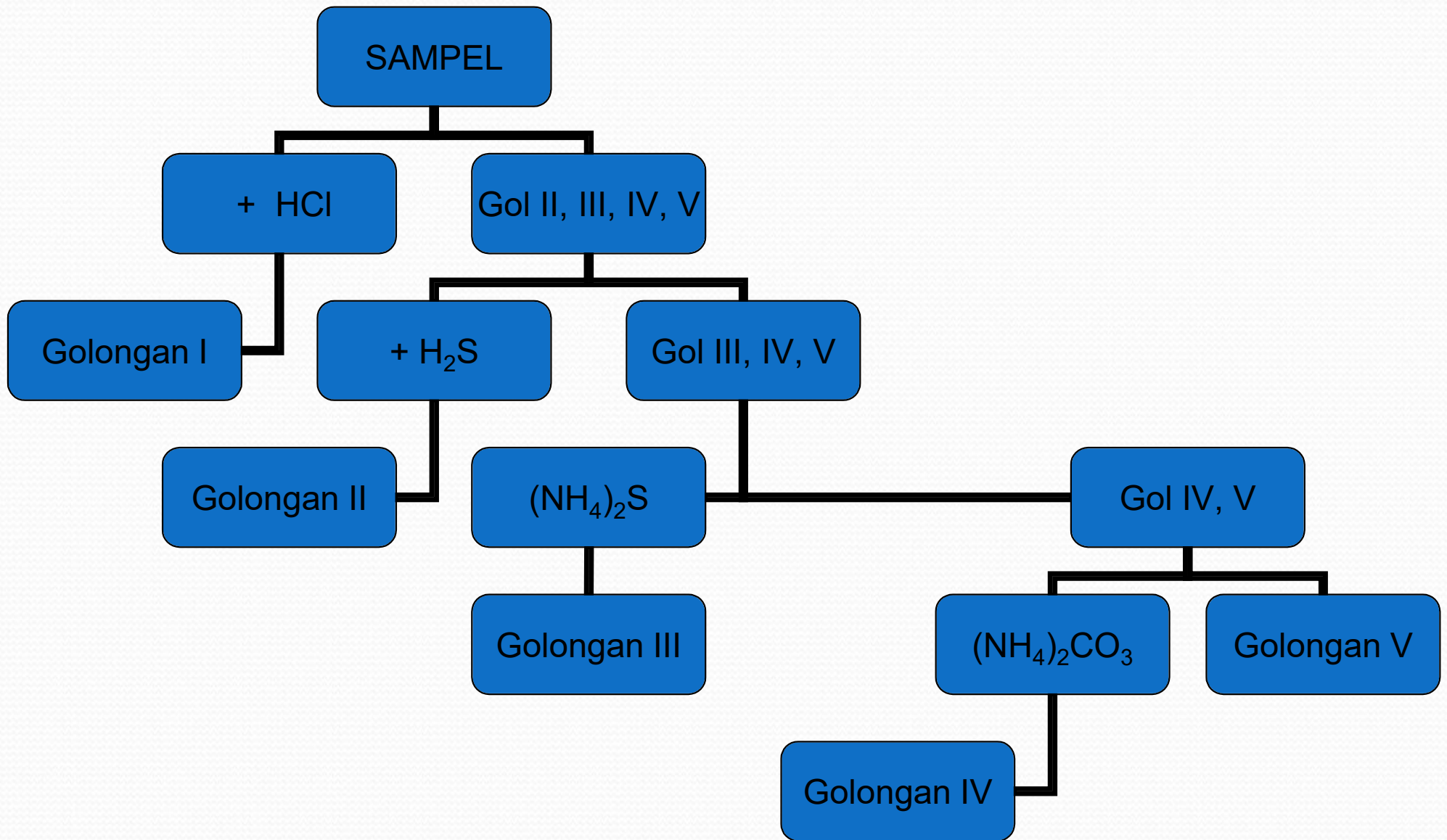
TESTS FOR CATIONS

UNKNOWN

Add drops of Ammonia solution

1	Very slightly White precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Ca^{2+}
2	White precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Al^{3+}
3	Blue precipitate	Excess Ammonia	Soluble in excess giving dark blue solution	Cu^{2+}
4	Dark green precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Fe^{2+}
5	Red brown precipitate	Excess Ammonia	Insoluble in excess	Fe^{3+}
6	White precipitate	Excess Ammonia	Soluble in excess	Zn^{2+}

Skematik



Analisis Anion

Klasifikasi Anion

- A. Kelas A : proses yang melibatkan identifikasi produk-produk **yang mudah menguap**, yang diperoleh pada **pengolahan dengan asam**
- (i) gas-gas dilepaskan dengan HCl atau H_2SO_4
 - (ii) Gas dilepaskan dengan H_2SO_4 pekat
- B. Kelas B : proses yang tergantung **pada reaksi-reaksi** dalam larutan
- (i) Reaksi **pengendapan**
 - (ii) **Oksidasi dan reduksi** dalam larutan

Anion Kelas A

- (i) gas-gas dilepaskan dengan **HCl** atau **H₂SO₄**
 - Karbonat, bikarbonat, sulfit, tiosulfat, sulfida, nitrit, hipoklorit, sianida, sianat
- (ii) Gas dilepaskan dengan **H₂SO₄ pekat**
 - Termasuk golongan (i) dan fluorida, heksafluorosilikat, klorida, bromida, iodida, nitrat, klorat, perklorat, permanganat, bromat, borat, heksasianoferat (II), heksasianoferat (III), tiosinat, format, asetat, oksalat, tartrat dan sitrat

Kelas B

(i) **Reaksi pengendapan**

- Sulfat, peroksodisulfat, fosfat, fosfit, hipofosfit, arsenat, arsenit, arsenat, kromat, dikromat, silikat, heksafluorosilikat, salisilat, benzoat, dan suksinat

(ii) **Oksidasi dan reduksi dalam larutan**

- Manganat, permanganat, kromat, dikromat

Analisis Anion

Analisis anion tidak jauh berbeda dengan analisis kation, hanya saja pada analisis anion tidak memiliki metode analisis standar yang sistematis

Umumnya anion dibagi menjadi 3 golongan, yaitu:

- golongan sulfat: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-}
- golongan halida : Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}
- golongan nitrat : NO_3^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$.

Golongan sulfat + pereaksi $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ garam barium tak larut air berwarna putih, kecuali BaCr_2O_4 (kuning)

Golongan halida + asam nitrat + perak nitrat \rightarrow garam perak tak larut air berwarna: AgCl (putih), AgBr (kuning), AgI (kuning muda), Ag_2S

Anion yang tidak menunjukkan uji yang positif untuk kedua golongan di atas kemungkinan mengandung anion golongan nitrat.



Tabel 2. Reaksi sampel garam dengan asam sulfat pekat dingin

Anion	Pengamatan	Reaksi
Cl ⁻	Bergelembung, tidak berwarna, bau menusuk, asap putih pada udara lembab, lakmus biru menjadi merah	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
Br ⁻	Bergelembung, berwarna coklat, bau menusuk, berasap, lakmus biru menjadi merah	$\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{NaHSO}_4$ $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
I ⁻	Bergelembung, uap ungu jika dipanaskan, bau seperti H ₂ S.	$\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HI}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{I}_2$
S ²⁻	Bau khas gas H ₂ S	$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
CO ₃ ²⁻	Bergelembung, tidak berwarna dan tidak berbau	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
SO ₃ ²⁻	Bergelembung, tidak berwarna, bau sengak	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
CrO ₄ ²⁻	Perubahan warna dari kuning menjadi jingga	$2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

Berikut ini contoh uji spesifik beberapa anion:

1. sulfat

Ambil 1 ml sampel, tambahkan asam dan BaCl_2 . Jika terbentuk endapan putih maka anion sulfat ada.

2. kromat

Perhatikan filtrat pada uji 1, jika berwarna kuning maka anion kromat ada. Tambahkan pada filtrat Pb nitrat, jika terbentuk endapan kuning maka kromat ada.

3. nitrat

Ambil 1 ml sampel, tambahkan 2 ml asam sulfat pekat. Miringkan tabung uji sehingga membentuk sudut 30°C , kemudian tambahkan beberapa tetes ferosulfat melalui dinding tabung perlahan-lahan. Jika terbentuk cincin coklat maka nitrat ada.

4. asetat

Ambil beberapa tetes sampel, tambahkan etanol, perhatikan bau yang terbentuk, jika tercium bau buah maka asetat ada.

5. Cl^-

Setelah dilakukan uji golongan, maka penambahan NH_4OH akan melarutkan anion Cl^- dan Br^- , sedangkan I^- tidak larut. Penambahan asam lebih lanjut dapat membentuk endapan putih

jika Cl^- ada.



ANALISIS GRAVIMETRI



PENGERTIAN ANALISIS GRAVIMETRI

- Analisis gravimetri merupakan proses isolasi serta **penimbangan suatu unsur atau senyawa** tertentu dari unsur tersebut dalam bentuk yang semurni mungkin.
- Bagian terbesar dari penentuan secara analisis gravimetri meliputi transformasi unsur atau radikal senyawa murni stabil yang dapat segera diubah menjadi **bentuk yang dapat di timbang** dengan teliti. Lalu, bobot unsur atau radikal senyawa itu dengan mudah dapat dihitung dari pengetahuan tentang rumus senyawanya serta bobot atom unsur-unsur penyusunannya (konstituennya).

Gravimetri merupakan analisis jumlah zat yang paling tua dan paling sederhana dibandingkan dengan cara analisis lainnya. Secara umum reaksi pengendapan dinyatakan dengan persamaan:



A adalah analit (**a** adalah koefisien analit)

P adalah reaktan pengendapan (**p** adalah koefisien reaktan). (**P** ditambah berlebih agar dicapai proses pengendapan yang sempurna)

A_aP_p adalah rumus molekul dari hasil reaksi yang sulit larut (mengendap) yang dapat ditentukan beratnya dengan tepat setelah dicuci dan dikeringkan

Pada pemisahan unsur atau senyawaan yang mengandungnya dapat diperoleh dengan beberapa metode:

- (a) pengendapan
- (b) metode penguapan atau pembebasan (gas)
- (c) metode elektrolisis
- (d) metode ekstraksi dan kromatografi.

Metode Gravimetri

a. Gravimetri dengan metode **pengendapan**

- Pada metode ini, pereaksi tertentu dapat digunakan untuk **mengendapkan zat yang dianalisis**. Syarat endapan yang dihasilkan harus berupa **kristal kasar agar mudah untuk dipisahkan** dengan penyaringan.

Contoh:

Pengendapan ion Ca^{2+} dengan menggunakan reaktan pengendap ion oksalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) menghasilkan endapan kalsium oksalat (CaC_2O_4).

Selanjutnya endapan dikeringkan dan dipanggang sehingga endapan kalsium oksalat akan berubah menjadi kalsium oksida (CaO) dengan melepaskan gas karbon dioksida (CO_2) dan karbon monoksida (CO).

- $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$
- $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

Metode Gravimetri

b. Gravimetri dengan cara penguapan atau pembebasan (gas)

- Pada metode ini, analit akan diuapkan kemudian untuk zat yang tidak menguap akan ditimbang. Dengan demikian, pada massa bagian yang hilang/menguap dapat ditentukan kuantitatifnya.

Contoh:

Pada penentuan kadar air yang terdapat dalam sampel organik dan penentuan air kristal (hidrat) yang terikat dalam suatu senyawa.

Metode Gravimetri

c. Gravimetri dengan cara elektrolisis

- Pada metode ini, larutan yang mengandung analit diletakkan dalam sel elektrolisis. Proses elektrolisis berlangsung dalam waktu tertentu. Selama proses tersebut, logam yang telah mengendap di katode dapat ditentukan beratnya.

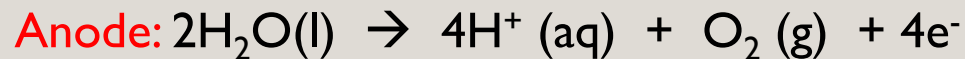
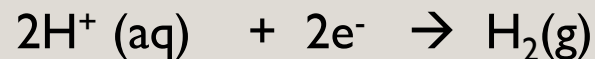
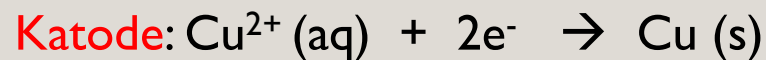
Contoh:

Pada penentuan tembaga (Cu) yang terdapat dalam larutan sampel, dielektrolisis selama waktu tertentu dengan menggunakan katode platina (Pt) dalam kondisi asam.

Metode Gravimetri

c. Gravimetri dengan cara elektrolisis

Reaksi yang terjadi selama proses elektrolisis:



Pada katode ion Cu^{2+} mengalami reduksi menjadi Cu, sedangkan anode terjadi reaksi oksidasi air yang menghasilkan ion H^{+} dan O_2

Massa endapan Cu yang dihasilkan di katode dapat digunakan untuk perhitungan menentukan selisih antara massa elektroda sesudah elektrolisis dengan sebelum elektrolisis.

Kemurnian

-
- Proses pengendapan dalam analisis gravimetri, partikel partikel hasil pengendapan ditentukan oleh **proses nukleasi dan pembentukan nukleus**. Sehingga, dalam analisa gravimetri harus selalu diupayakan agar terdapat endapan yang murni dan **partikel-partikelnya cukup besar** sehingga mudah disaring dan dicuci.

a. Kemurnian Endapan

- Endapan yang telah terjadi akan mengandung zat-zat pengatur dan itu akan bergabung pada sifat endapan dan pada kondisi-kondisi dimana endapan itu terjadi yang akan menyebabkan terjadinya **kontaminasi yang disebabkan karena adsorpsi pada permukaan kristal** yang berbeda dengan larutan, dan jika luas permukaannya besar maka jumlah zat yang teradsorpsi bertambah banyak. **Kopresipitasi** juga dapat menyebabkan terjadinya oklusi, yaitu suatu zat-zat asing yang masuk kedalam kristal pada proses pertumbuhan kristal.

- Bila pada proses pertumbuhan kristal berjalan secara lambat, maka zat pengatur akan larut dan kristal yang terjadi lebih besar dan murni. **Kopresipitasi tidak dapat dihilangkan dengan pencucian** dan untuk cara mengatasinya bisa dengan **melarutkan kembali endapan tersebut dan kemudian diendapkan kembali juga**. Karena konsentrasinya lebih rendah akibat ion yang terkontaminasi sekarang, sehingga endapan lebih murni. **Postpresipitasi merupakan adanya suatu endapan kedua pada permukaan endapan pertama**. Hal ini dapat terjadi dengan adanya campuran garam yang sukar larut. Untuk mendapatkan endapan yang besar dan murni, yang dilakukan biasanya endapan didegrasi (didegest) atau dimatangkan yaitu dengan endapan yang dibiarkan kontak langsung dengan larutan induknya selama beberapa jam pada temperatur 60-70°C .

b. Menyaring dan Mencuci Endapan

Endapan yang telah disaring, lalu dikotori oleh zat-zat yang mudah larut dan harus dihilangkan dengan cara pencucian endapan. Yang menjadi dasar pada pencucian adalah :

- Dapat **melarutkan zat pengotor dengan baik** tetapi **tidak melarutkan endapan** dan dapat mencegah terjadinya presipitasi pada waktu pencucian.
- Dapat menyebabkan **adanya pertukaran ion-ion yang teradsorpsi** sehingga diganti oleh ion-ion lain yang apabila pada pemanasan dapat menguap.
- Endapan yang terjadi dapat disaring dengan kertas saring bebas abu**, cawan penyaring dengan asbes atau penyaring gelas.

c. Penyaring dan Pemanasan Endapan

- Kemudian endapan yang telah disaring, dicuci, dikeringkan, diabukan, dan dipijarkan sampai beratnya konstan.
- Pengeringan endapan dilakukan untuk **menghilangkan air dan zat yang mudah menguap**, sedangkan **pemijaran dilakukan untuk merubah endapan tersebut ke dalam suatu senyawa kimia** yang rumusnya dapat diketahui dengan pasti.

Kondisi Pengendapan

- a. Pengendapan harus dilakukan **dalam larutan encer** dengan memperhatikan kelarutan endapan, waktu yang diperlukan untuk penyaringan endapan, dan perlakuan-perlakuan lainnya yang harus dilakukan setelah proses pengendapan. Hal ini dapat dilakukan untuk meminimalisir kesalahan yang diakibatkan oleh kopresipitasi.
- b. Pada **pereaksi atau reagensia harus dihomogenkan secara perlahan-lahan** sambil dilakukan pengadukan secara terus menerus untuk menjaga tingkat lewat-jenuh kecil, dan dapat membantu pertumbuhan kristal yang besar. Sehingga dapat dengan mudah disaring dan memperoleh endapan kristalin yang berukuran besar.
- c. Pengendapan dilakukan dalam larutan yang panas, sehingga harus dipanaskan sampai tepat di bawah titik akhir atau sampai temperatur lain yang lebih menguntungkan.
- d. Endapan kristalin harus didegras (digest) dalam penangas air. Proses ini dapat mengurangi efek kopresipitasi dan menghasilkan endapan yang lebih mudah disaring.
- e. Endapan selanjutnya harus dicuci dengan larutan elektrolit yang sesuai dan encer.
- f. Jika endapan yang dihasilkan ternyata masih terkontaminasi akibat kopresipitasi ataupun sebab lainnya, maka kesalahan dapat dilakukan dengan cara mengurangnya dengan pelarut kembali menggunakan pelarut yang sesuai, dan lalu diendapkan kembali. Dengan ini dapat mengurangi jumlah pencemaran yang terdapat pada endapan.

TAHAP-TAHAP ANALISIS GRAVIMETRI

- a. Pelarutan analit
 - b. Pengaturan kondisi larutan; pH, temperatur
-
- c. Pembentukan endapan
 - d. Digest (menumbuhkan kristal-kristal endapan)
 - e. Penyaringan dan pencucian endapan
 - f. Pengeringan/pemijaran atau pemanasan endapan agar mendapatkan endapan kering dengan susunan tertentu yang stabil dan spesifik sampai diperoleh berat konstan.
 - g. Pendinginan dan penimbangan endapan
 - h. Perhitungan kuantitas analit dalam sampel.

SYARAT UNTUK ANALISIS GRAVIMETRI

- a) Kelarutan endapan sekecil mungkin
- b) Kemurnian tinggi
- c) Mempunyai susunan tetap, tertentu, dan stabil
- d) Kristal endapan kasar
- e) Endapan bulky
- f) Endapan spesifik

-
- **Endapan Bulky.** Merupakan endapan dengan volume atau berat besar tetapi berasal dari analit yang sedikit. Endapan tersebut sering diupayakan untuk mengurangi kesalahan yang relatif dalam analisis.
 - **Endapan Spesifik.** Merupakan endapan yang terbentuk karena adanya pereaksi yang ditambahkan hanya dapat mengendapkan komponen yang dianalisis. Oleh sebab itu, endapan yang terbentuk tidak perlu diawali dengan pemisahan pada komponen-komponennya yang bisa saja akan ikut mengendap apabila dipakai sebagai pereaksi non spesifik.

PERHITUNGAN DALAM ANALISIS GRAVIMETRI

- Endapan yang dihasilkan ditimbang dan dibandingkan dengan sampel. Untuk menetapkan berat analit (**A**) dengan berat endapan sering dihitung dengan faktor gravimetri
- **Faktor gravimetri**: jumlah berat analit (**A**) dalam 1 gram berat endapan. Faktor gravimetri dapat dihitung bila rumus kimia analit dari endapan diketahui dengan tepat
- **Berat analit (**A**)** = berat endapan x faktor gravimetri
- **Persentase berat analit (%**A**)** = berat analit (**A**) / berat sampel x 100%

CONTOH:

- 0,6025 gram sampel garam klorida dilarutkan dalam air, kemudian ditambahkan larutan perak nitrat berlebih untuk mengendapkan seluruh klorida. Setelah disaring dan dicuci, perak klorida yang dihasilkan adalah 0,7134 gram. Tentukan presentase klorida (Cl⁻) dalam sampel
-

Penyelesaian:

Reaksi pengendapan: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(s)$

Faktor gravimetri = $\text{Ar}(\text{Cl}^-) : \text{Mr}(\text{AgCl})$

$$= 35,45 : 143,32$$

$$= 0,25 \text{ (faktor gravimetri dari bobot Cl dalam 1g AgCl)}$$

$\%C = \frac{\text{berat analit (A)}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$

$$= \frac{\text{berat endapan} \times \text{faktor gravimetri}}{\text{berat sampel}} \times 100\% = \frac{0,713\text{g} \times 0,25}{0,6025\text{g}} \times 100\%$$

$$= 29,60\%$$

Faktor gravimetri ditentukan oleh dua faktor yaitu **berat molekul** (atau berat atom) **dari analit** dan **berat molekul dari endapan** seperti pada tabel

Analit yang diendapkan	Bentuk endapan	Nilai Faktor Gravimetri
Cl	AgCl	$\text{Ar-Cl} : \text{Mr-AgCl}$
S	BaSO ₄	$\text{Ar-S} : \text{Mr-BaSO}_4$
SO ₃	BaSO ₄	$\text{Mr-SO}_3 : \text{Mr-BaSO}_4$
Fe	Fe ₂ O ₃	$2 \times \text{Ar-Fe} : \text{Mr-Fe}_2\text{O}_3$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$\text{Mr-Fe}_3\text{O}_4 : \text{Mr-Fe}_2\text{O}_3$
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2 \times \text{Mr-MgO} : \text{Mr-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\text{Mr-P}_2\text{O}_5 : \text{Mr-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Cr ₂ O ₃	PbCrO ₄	$\text{Mr-Cr}_2\text{O}_3 : \text{Mr-PbCrO}_4$
K	K ₂ PtCl ₆	$2 \times \text{Ar-K} : \text{Mr-K}_2\text{PtCl}_6$

Memahami perhitungan stoikiometri reaksi antara analit, pengendapan dan hasil endapan merupakan bagian penting dalam mengaplikasikan metode gravimetri

CONTOH 2

- Phosphor dalam batuan posfat ditimbang seberat 0,5428 gram, dilarutkan dan diendapkan sebagai $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kemudian dipanaskan untuk menghasilkan $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Jika berat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ keringnya adalah 0,2234 gram, hitung persentase P_2O_5 dalam sampel dan persentase P

Penyelesaian:

Faktor gravimetri P_2O_5 : $\text{Mr-P}_2\text{O}_5$: $\text{Mr-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{\text{berat endapan} \times \text{faktor gravimetri } \text{P}_2\text{O}_5}{\text{berat sampel}} \times 100\%$

$$= \frac{0,2234\text{g} \times (141,95/222,55) \times 100\%}{0,5428}$$

$$= 26,25\%$$

-
- Faktor gravimetri P : $2 \times \text{Ar-P} : \text{Mr-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$\% \text{ P} = \frac{\text{berat endapan} \times \text{faktor gravimetri P} \times 100\%}{\text{berat sampel}}$$

berat sampel

$$= \frac{0,2234\text{g} \times (2 \times 30,974 / 222,55) \times 100\%}{0,5428}$$

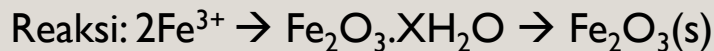
0,5428

$$= 11,46\%$$

CONTOH 3

- Suatu sampel bijih besi seberat 0,4852 gram, dilarutkan dalam asam, besinya dioksidasi ke keadaan oksidasi +3, dan kemudian diendapkan sebagai oksida berair $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. Endapan disaring, dicuci, dan dipanggang menjadi Fe_2O_3 yang menghasilkan berat sebesar 0,2481 gram. Hitung presentase besi dan sampel tersebut

Penyelesaian:



Faktor gravimetri Fe : $2 \times \text{Ar-Fe} : \text{Mr-Fe}_2\text{O}_3$

$$\% \text{Fe} = \frac{\text{berat endapan} \times \text{faktor gravimetri Fe} \times 100\%}{\text{berat sampel}}$$

$$= \frac{0,2481 \text{ g} \times (2 \times 55,85 / 159,69) \times 100\%}{0,4852}$$

$$0,4852$$

$$\% \text{Fe} = 35,77\%$$

CONTOH 4

- Berapakah bobot sampel yang mengandung 12,0% klor (Cl) yang harus diambil untuk analisis jika ingin memperoleh endapan AgCl seberat 0,500 gram
-

Penyelesaian:

Reaksi pengendapan: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(s)$

Faktor gravimetri = $\text{Ar}(\text{Cl}^-) : \text{Mr}(\text{AgCl})$

$$= 35,45 : 143,32$$

$$= \frac{35,45}{143,32} = 0,25$$

$\% \text{Cl} = \frac{\text{berat endapan} \times \text{faktor gravimetri Cl}}{\text{berat sampel}} \times 100\%$

berat sampel

$$12\% = \frac{0,500\text{g} \times 0,25}{\text{berat sampel}} \times 100\%$$

berat sampel

$$\text{Berat sampel} = \frac{0,500\text{g} \times 0,25}{12\%} \times 100\%$$

$$\text{Berat sampel} = 1,04 \text{ gram}$$

PENGGUNAAN ANALISIS GRAVIMETRI

- Analisis gravimetri telah banyak diaplikasikan untuk **analisis kation dari unsur-unsur yang terdapat dalam sistem periodik**. Metode analisis dapat digunakan untuk analisis kuantitatif bahan organik tertentu **seperti kolesterol pada careal dan laktosa pada susu**. Kolesterol sebagai steroid alkohol yang dapat diendapkan secara kuantitatif dengan saponin organik yang disebut digitonin. Selain itu juga dapat digunakan untuk menentukan kadar senyawa anorganik seperti **kalsium, barium, klorin, magnesium, besi, nikel**, dan lain-lain.
- Metode gravimetri bukanlah metode analisis kuantitatif yang spesifik, karena jumlah analit harus cukup banyak dan terbebas dari kemungkinan-kemungkinan terjadi endapan selain analit, sehingga dapat digantikan dengan analisis modern seperti **spektroskopi dan kromatografi**. Meskipun demikian, metode gravimetri menjadi sudah pilihan karena peralatan dan prosedur pelaksanaannya yang sederhana. Analisis gravimetri pada saat ini juga masih banyak diterapkan untuk analisis konstituen makro yang menghasilkan endapan AgCl , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Tabel 5.2 Penetapan Berbagai Unsur Melalui Metode Gravimetri

Golongan	Unsur	Endapan terbentuk	Bentuk yang ditimbang
IA	Kalium	KClO ₄	KClO ₄
IIA	Kalsium	CaC ₂ O ₄	CaO
IIIA	Aluminium	Al ₂ O ₃ .x H ₂ O	Al ₂ O ₃
IVA	Silikon	SiO ₂ .x H ₂ O	SiO ₂
VA	Fosfor	MgNH ₄ PO ₄ . 6 H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇
VIA	Belerang	BaSO ₄	BaSO ₄
VIIA	Klor	AgCl	AgCl
IB	Perak	AgCl	AgCl
IIB	Seng	ZnNH ₄ PO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇
IIIB	Scandium	Scandium oksinat	Scandium oksinat
IVB	Titanium	Titanium cupferat	Titanium cupferat
VB	Vanadium	HgVO ₃	VO ₂
VIB	Khromium	Cr ₂ O ₃ . xH ₂ O	Cr ₂ O ₃
VIIB	Mangan	MnO ₂	Mn ₂ O ₃
VIII	Besi	Fe ₂ O ₃ . xH ₂ O	Fe ₂ O ₃
	Kobalt	CoS	CoSO ₄
	Nikel	Nikel dimetilglioksim	Nikel dimetilglioksim

Perak Klorida (AgCl)

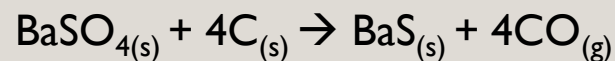
- Endapan perak klorida, AgCl dalam bentuk endapan yang di hasilkan dari proses koagulasi bahan klorid. Endapan perak klorida mudah di saring, di cuci dengan air yang mengandung sedikit asam nitrat dan di keringkan. Penambahan asam nitrat dalam air pencuci dimaksudkan untuk mencegah proses presipitasi dan penguapan ketika endapan di keringkan. Umumnya endapan AgCl di saring dengan menggunakan gelas sintered atau cawan perselin berpori, Kemudian dikeringkan pada suhu 110 – 130°C.
- Proses pengendapan AgCl sangat kuantitatif, kesalahan pengukuran biasanya timbul karena terjadinya proses penguraian oleh cahaya matahari.
- $$2 \text{AgCl}_{(s)} \rightarrow 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$$
- Kesalahan karena penguraian biasanya dapat di abaikan, kecuali jika endapan terkena cahaya matahari langsung dalam jangka yang cukup lama. Kelarutan AgCl dalam air sangat kecil, sehingga kehilangan karena kelarutan dapat di abaikan. Jika di dalam air **terdapat basa, garam amonium atau asam berkonsentrasi tinggi** akan meningkatkan kelarutan AgCl dan menimbulkan kesalahan pengukurannya.

Perak Klorida (AgCl)

- Penetapan kuantitatif dalam bentuk AgCl juga dapat di gunakan untuk spesi ~~khlor yang memiliki tingkat oksidasi positif seperti ion hipoklorit (ClO^-), khlorit (ClO_2^-) dan khlorat (ClO_3^-)~~ setelah di reduksi terlebih dahulu menjadi Cl^- , kemudian dilanjutkan dengan pengendapan sebagai AgCl . Penetapan klor dalam senyawa organik harus diawali dengan perubahan menjadi NaCl melalui proses penambahan natrium peroksida, Na_2O_2 .
- Bromida (Br^-) dan iodida (I^-) juga dapat ditetapkan secara kuantitatif dalam bentuk garam peraknya (AgBr, AgI). Untuk anion yang mengandung oksigen seperti BrO^- , BrO_3^- , IO^- , IO_3^- , dan IO_4^- harus direduksi terlebih dahulu menjadi Br^- dan I^- sebelum diendapkan sebagai garam peraknya.

Barium Sulfat (BaSO_4)

- Merupakan endapan putih kristalin yang sangat sulit larut dalam air, kehilangan dalam proses pelarutan dapat diabaikan. Proses pengendapan dilakukan dalam **suasana asam 0,01M** untuk memperbesar ukuran kristal dan menghindari terjadinya pembentukan padatan barium lainnya seperti BaCO_3 . Kesalahan pengukuran biasanya ditimbulkan oleh terbentuknya endapan anion dan kation lain seperti khlorit dan besi(III).
- Endapan BaSO_4 disaring menggunakan kertas saring, kemudian dicuci dengan air panas. Dalam proses pengeringan, **kertas saring** harus tidak boleh terbakar karena karbon yang dihasilkan akan mereduksi sulfat menjadi sulfida.



- Endapan BaS dapat dirubah kembali menjadi BaSO_4 dengan dibasahi H_2SO_4 dan dipanaskan. Cawan porselin berpori dapat digunakan untuk menggantikan kertas saring.
- Belerang dalam bentuk lain seperti sulfida, sulfit, thiosulfat dan tetrionat dapat ditetapkan dengan cara pengendapan setelah dioksidasi menjadi bentuk sulfatnya.

Barium Sulfat (BaSO_4)

- Belerang dalam bentuk lain seperti sulfida, sulfit, thiosulfat dan tetrionat dapat ditetapkan dengan cara pengendapan setelah dioksidasi menjadi bentuk sulfatnya. Pengoksidasi yang biasa digunakan adalah permanganat
- Belerang dalam senyawa organik dapat ditetapkan melalui pengendapan setelah dirubah menjadi bentuk sulfatnya dengan menggunakan natrium perosida. Penetapan kuantitas belerang pada bijih mineral seperti pyrite (FeS_2) dan chalcopyrite (CuFeS_2) didahului dengan perlakuan untuk mengubah menjadi bentuk sulfat menggunakan natrium peroksida (Na_2O_2)
- Kation lain yang sering diendapkan secara kuantitatif dengan sulfat adalah timbal dan stronsium. PbSO_4 dan SrO_4 memiliki kelarutan dalam air lebih besar dibandingkan BaSO_4 . Untuk mengurangi kelarutan SrSO_4 dapat ditambahkan alkohol.

Besi (III) hidroksida, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

- Penetapan secara gravimetri dari besi melibatkan pengendapan sebagai besi (III) hidroksida (sebenarnya adalah $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yang disebut oksida hidrat) diikuti pemanasan pada suhu tinggi untuk menghasilkan Fe_2O_3 . Metode gravimetri untuk penetapan besi dalam batuan didahului dengan pelarutan dalam HCl dan HNO_3 , kemudian ditambahkan pula brom untuk mengoksidasi besi menjadi Fe^{3+} .
- Oksida hidrat besi merupakan endapan gelatin yang sangat sulit larut dalam air ($K_{sp} = 1 \times 10^{-36}$). Endapan kemudian dicuci dengan air yang mengandung sedikit amonim nitrat untuk menghindari peptisasi. Penyaringan dilakukan dengan kertas saring bebas abu, kemudian dibakar dan dipanaskan pada suhu tinggi untuk melepaskan semua airnya
- Kesalahan utama yang timbul dalam pengukuran disebabkan oleh terikut mengendapnya ion lain karena terabsorpsi pada gel $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Untuk mencegahnya, pengendapan menggunakan larutan asam, sehingga partikel koloid yang dihasilkan bermuatan positif yang cenderung tidak menyerap kation. Besi(III) oksida mudah direduksi menjadi Fe_3O_4 atau Fe dengan menggunakan karbon, tetapi hasil reduksi ini dapat dikembalikan menjadi Fe_2O_3 dengan menggunakan asam nitrat pekat kemudian dipanaskan kembali.

- Perhitungan Stoikiometri

Contoh soal:

1) berapa mol atau milimol yang terkandung dalam 2 gram asam benzoat murni (122,1 g/mol) ?

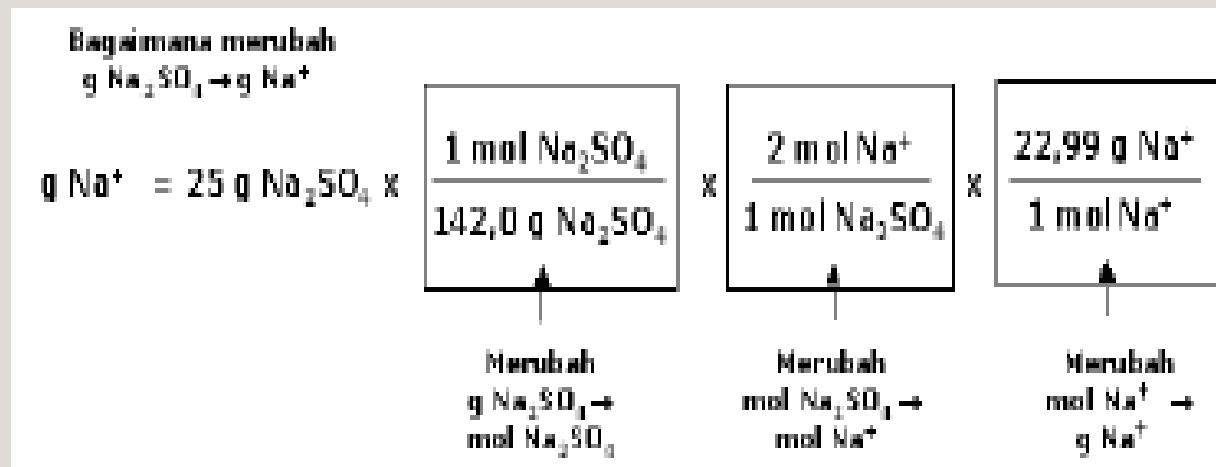
Jawab:

untuk memudahkan, asam benzoat dinotasikan sebagai HBz

$$\text{mol HBz} = 2 \text{ g HBz} \times \frac{1 \text{ mol HBz}}{122,1 \text{ g HBz}} = 0,0164 \text{ mol HBz}$$

2) berapa gram Na^+ (22,99 g/mol) terkandung dalam 25 g Na_2SO_4 (142,0 g /mol)

jawab: dari rumus kimianya terlihat bahwa setiap mol Na_2SO_4 terkandung 2 mol Na^+ .



$$\text{g Na}^+ = 8,10 \text{ g}$$

3. Suatu sampel senyawa ionik seberat 0,5662 g yang mengandung ion klorida dilarutkan

dalam air dan ditambahkan AgNO_3 berlebih. Endapan disaring, dipanaskan dan dipijarkan, didinginkan, kemudian ditimbang hingga diperoleh berat konstan. Bila

massa endapan dari Cl yang terbentuk adalah 1,0882 g, hitung persen berat Cl dalam sampel.

✘ Berat konstan (tetap): selisih dua kali penimbangan berturut-turut tidak lebih dari 0,5 mg per gram bahan yang ditentukan. (utk bahan).

-
- Untuk alat
 - Berat konstan(tetap) : selisih dua kali penimbangan berturut-turut tidak lebih dari 0,2 mg.

Jawab:

Diketahui: berat endapan = 1,0882g; berat sampel: 0,5662g; Mr AgCl = 143,4

Faktor Gravimetri = Ar Cl / Mr AgCl = 35,45 / 143,4

$$\%Cl = \frac{1,0882 (35,45 / 143,4)}{0,5662} \times 100\% = 47,51\%$$

4. Suatu sampel mengandung senyawa besi karbonat (FeCO_3) dan senyawa inert dilarutkan ke dalam akuades. Larutan kemudian dioksidasi dengan pereaksi sehingga besi terendapkan. Endapan kemudian disaring dan dibakar sehingga didapatkan senyawa besi (III) oksida (Fe_2O_3) sebanyak 1,0 g. Berapakah kandungan besi karbonat dalam sampel?

4. Penyelesaian :

~~Diket : $m \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,0 \text{ g}$~~

$$\text{Mr FeCO}_3 = \text{Ar.Fe} + \text{Ar.C} + 3\text{Ar.O}$$

$$= (56+12+3(16)) \text{ g.mol}^{-1}$$

$$= 116 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Mr Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Ar.Fe} + 3\text{Ar.O}$$

$$= \{2(56)+ 3(16)\}\text{g.mol}^{-1}$$

$$= 160 \text{ g.mol}^{-1}$$

Dit : m FeCO₃ ?

Jawaban :

Karena 1 mol FeCO₃ menghasilkan 2 mol Fe₂O₃, maka :

m FeCO₃ = m Fe₂O₃ × faktor gravimetri

$$= m \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2 \cdot \text{Mr FeCO}_3}{\text{Mr Fe}_2\text{O}_3}$$

$$= 1,0 \text{ g} \times \frac{2(116) \text{ g/mol}}{160 \text{ g/mol}}$$

$$= 1,45 \text{ g}$$

Jadi kandungan besi Karbonat dalam sampel adalah 1,45 gram

5. Suatu sampel insektisida sebanyak 0,2795 g mengandung hanya lindan ($C_6H_6Cl_6$ Mr: 290,8) dan DDT ($C_{14}H_9Cl_5$ Mr: 354,5) dibakar dengan oksigen, menghasilkan CO_2 , H_2O dan HCl. Kemudian dialirkan melalui larutan $NaHCO_3$. Setelah diasamkan ditambahkan larutan $AgNO_3$ dan diperoleh endapan $AgCl$ sebanyak 0,7161 g. Hitung persen lindan dan DDT dalam sampel.

Jawab.

$$5. \text{ massa } C_6H_6Cl_6 + \text{ massa } C_{14}H_9Cl_5 = 0,2795 \text{ g (pers. 1)}$$

$$\text{Mis. massa } C_6H_6Cl_6 = x \text{ gram, massa } C_{14}H_9Cl_5 = (0,2795 - x) \text{ g}$$

$$\text{massa AgCl dari lindan} + \text{ massa AgCl dari DDT} = 0,7161 \text{ g (pers 2)}$$

$$\text{Massa } C_6H_6Cl_6 \times \{ 6 \times \text{Mr AgCl} / \text{Mr } C_6H_6Cl_6 \} + \text{ massa } C_{14}H_9Cl_5 \times \{ 5 \times \text{Mr AgCl} / \text{Mr } C_{14}H_9Cl_5 \} = 0,7161 \text{ g}$$

Substitusi massa $C_6H_6Cl_6$ dari pers. 1 :

$$2,957 \text{ massa } C_6H_6Cl_6 + 2,021(0,2795 - \text{massa } C_6H_6Cl_6) = 0,7161$$

sehingga diperoleh massa $C_6H_6Cl_6 = 0,1616 \text{ g}$,

$$\text{Dan massa } C_{14}H_9Cl_5 = 0,2795 - 0,1616 = 0,1179 \text{ g}$$

$$\% C_6H_6Cl_6 = 0,1616 / 0,2795 \times 100 \% = 57,82 \%$$

$$\% C_{14}H_9Cl_5 = 100 - 57,82 = 42,18 \%$$

LATIHAN!

1. Dengan memperhatikan tabel massa atom, hitung faktor gravimetri dari zat yang ditulis berikut:

Analit	Zat ditimbang
As_2O_3	Ag_2ASO_4
FeSO_4	Fe_2O_3
SiO_2	KAlSi_3O_8

2. Hitung berat Na yang ada dalam 50,0 gram Na_2SO_4
3. Suatu sampel KBr tidak murni seberat 523,1 mg diperlakukan dengan larutan AgNO_3 berlebih, ternyata diperoleh endapan AgBr seberat 814,5 mg. Berapakah persentase Br dalam sampel?
4. Besi (IV) oksida (Fe_3O_4) murni diolah menjadi besi (III) oksida (Fe_2O_3) sebesar 0,5 g. Berapakah massa besi(IV) oksida (Fe_3O_4) murni yang dibutuhkan?

SIFAT FISIKO KIMIA OBAT

PEMBAGIAN SENYAWA OBAT

2



BAHAN OBAT



SENYAWA ANORGANIK

NETRAL

ASAM

BASA

GARAM ANORGANIK

SENYAWA ORGANIK

ASAM LEMAH

MOLEKUL NETRAL

GARAM ORGANIK

BASA LEMAH

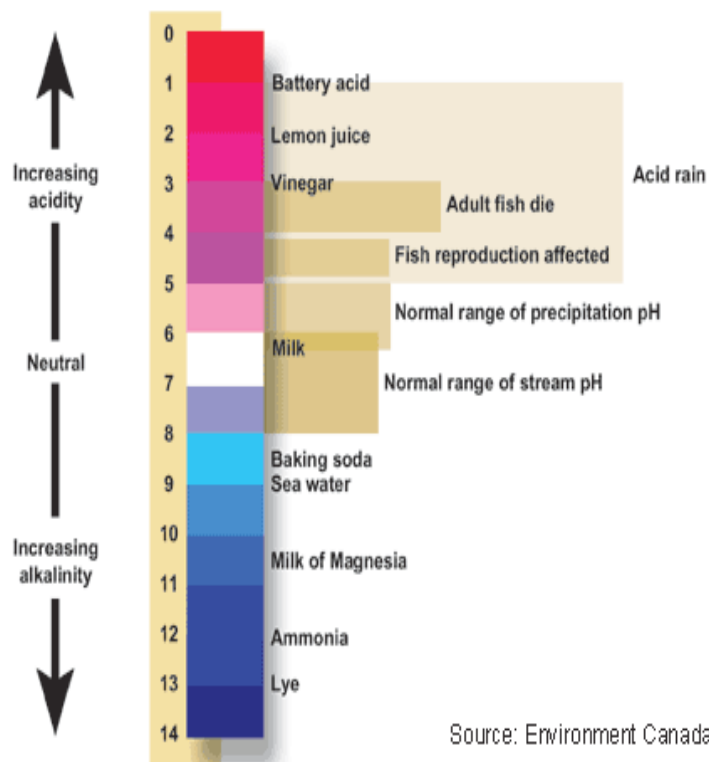
SIFAT FISIKA-KIMIA MOLEKUL OBAT

- Sifat **fisika** molekul obat seperti **pH, pKa dan koefisien partisi**
- Sifat **kimia** berkaitan dengan **reaksi-reaksi degradasi suatu obat secara kimiawi** memegang peranan penting dalam mendesain metode analisis : hidrolisis dan oksidasi
- **Gabungan beberapa gugus fungsional** dalam satu molekul obat akan menentukan keseluruhan **sifat-sifat molekul obat** tersebut.

ASAM DAN BASA

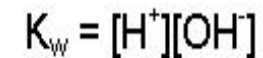
4

Teori	Asam	Basa
Arhenius Bronsted Lewis	Donor proton (H ⁺) dalam air Donor proton Akseptor pasangan elektron	Donor hidroksida (OH ⁻) dalam air Akseptor proton Donor pasangan elektron



Source: Environment Canada

Dari persamaan:



Kedua ruas dikali $-\log$:

$$-\log K_w = -\log [H^+][OH^-]$$

Dengan $p = -\log$ maka $pK_w = pH + pOH$

Pada suhu kamar, harga $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ($pK_w = 14$) maka

$$pH + pOH = 14$$

TEORI ARRHENIUS

- Asam



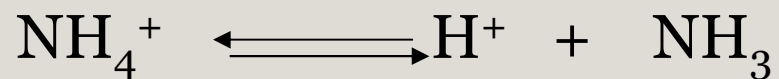
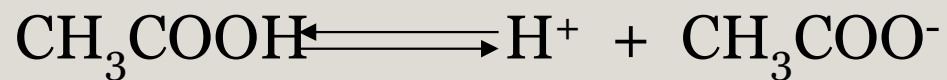
- Basa



Teori ini terbatas hanya untuk senyawa anorganik dalam pelarut air.

TEORI BRONSTED-LOWRY

- Asam : **Donor proton**



- Basa : **Akseptor proton**

PH ASAM KUAT DAN BASA KUAT

- $\text{pH} = -\log \text{H}^+$
- $\text{pOH} = -\log \text{OH}^-$
- Contoh

Berapa pH larutan HCl 0,1 M

Berapa pH larutan NaOH 0,1 M

PH ASAM LEMAH DAN BASA LEMAH

- Asam lemah tdk terionisasi sec sempurna dan berada dlm kesetimbangan dengan asam yang tidak terionisasi.
- **Tetapan disosiasi asam (K_a)**

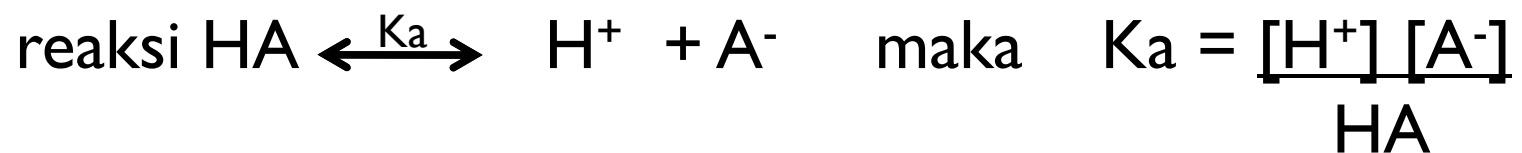


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{\text{HA}}$$

PKA DAN KEKUATAN ASAM-BASA

- Reaksi suatu larutan tergantung pada tetapan disosiasi asam (K_a) dan tetapan disosiasi basa (K_b).
- Suatu larutan bereaksi netral jika $K_a = K_b$, bereaksi asam jika $K_a > K_b$, dan bereaksi basa jika $K_b > K_a$.
- Untuk asam : semakin kecil nilai pK_a maka asam tersebut semakin kuat, dan sebaliknya.
- Untuk basa : semakin besar nilai pK_a maka basa tersebut semakin kuat, dan sebaliknya

$$pK_a = - \log K_a = \log (1 / K_a)$$



PERSAMAAN HENDERSON-HASSELBALCH

Digunakan untuk menghitung **pH larutan buffer**.

Diturunkan dari persamaan :



- $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$

- Dapat disusun ulang menjadi :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{[\text{asam lemah}]}{[\text{basa konjugat}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{asam lemah}]}{[\text{basa konjugat}]}$$

atau

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{basa konjugat}]}{[\text{asam lemah}]}$$

CONTOH 1

- Jika asam asetat ($pK_a=4,76$) dalam larutan pH 4,76. **Hitung derajat ionisasinya.**
-

- Maka menurut persamaan **Handerson-Hasselbalch**



$$\text{pH} = 4,76 + \log (\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH})$$

- Dari persamaan untuk asam asetat ini, maka kita dapat menentukan **derajat ionisasi asam asetat pada pH tersebut**, yaitu :

$$4,76 = 4,76 + \log (\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\log (\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$(\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^0 = 1$$

[HA]

- Dari persamaan tersebut diketahui bahwa asam asetat akan mengalami ionisasi 50% pada pH 4,76, atau jumlah asam asetat yang terionisasi sama dengan jumlah asam asetat yang tidak terionisasi.
- Sehingga agar suatu senyawa masih dalam bentuk utuhnya maka pH dari senyawa tersebut dibuat sedemikian rupa 2 unit dibawah derajat pKa (untuk senyawa asam)
- Sedangkan untuk senyawa basa maka senyawa tersebut masih dalam bentuk utuhnya (tidak terionisasi) bila pH nya 2 unit diatas pKa

Ionisasi molekul obat

- **Ionisasi** (dinyatakan sebagai pK_a) merupakan sifat penting struktur elektronik, karena mempengaruhi **absorpsi** dan kemampuan obat **menembus** membran sel.
- Transport obat selama fase farmakokinetika ditentukan oleh peningkatan **kelarutan** bentuk ionik dan peningkatan kemampuan bentuk anionik **berpenetrasi** ke dalam lapisan lipid bilayer membran.
- Obat harus **menembus** banyak barrier lipid sebelum mencapai reseptor di sisi aktifnya.

Ionisasi Molekul Obat

- Nilai Pka suatu molekul obat terkait dengan formulasi obat dan dalam desain metode analisis untuk penentuan kadarnya.

Persamaan untuk menghitung persentase ionisasi asam dan basa adalah:

1. Asam

$$\% \text{ ionisasi: } = \frac{10^{\text{pH}-\text{pKa}}}{1+10^{\text{pH}-\text{pKa}}} \times 100 \%$$

2. Basa

$$\% \text{ ionisasi: } = \frac{10^{\text{pKa}-\text{pH}}}{1+10^{\text{pKa}-\text{pH}}} \times 100 \%$$

LARUTAN BUFFER

- Larutan **Buffer/Dapar/Penyangga**
- Larutan penyangga adalah larutan yang **dapat mempertahankan pH** akibat atau **penambahan sedikit** asam, basa atau karena pengenceran.
- Larutan penyangga berupa campuran:
 - **Asam lemah dan garamnya (basa konjugasi)**nya, contoh:
 - $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
 - $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$
 - **Basa lemah dan garamnya (asam konjugasi)**nya
 - $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

LARUTAN BUFFER

- Membuat larutan penyangga dapat dilakukan dengan mencampur:
 - **Asam lemah** dan garamnya (**basa konjugasi**)nya, contoh:
 - Asam lemah dan garamnya.
 - Asam lemah berlebih dan basa kuat. Basa akan membentuk garam dengan asam, dan **kelebihan asam lemah** akan tetap berbentuk asam.
 - **Basa lemah** dan garamnya (**asam konjugasi**)nya
 - Basa lemah dan garamnya.
 - Basa lemah berlebih dan asam kuat. Asam kuat akan bereaksi dengan basa lemah membentuk garam, dan **kelebihan basa lemah** akan tetap berbentuk basa.
- *Buffer* berperan penting dalam sistem kehidupan, misalnya plasma manusia dibuffer pada pH 7 oleh sistem bufer asam carbonat/bicarbonat.

Buffer Solution:

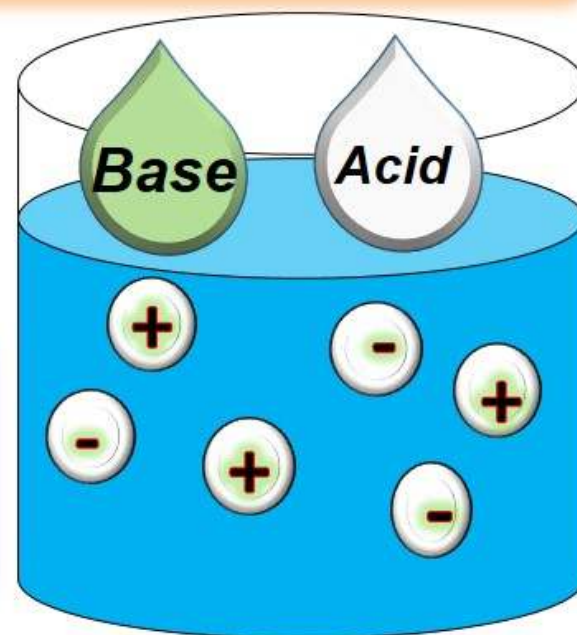
Subscribe Now
DIGITAL KEMISTRY

A solution which resist a changes in pH when a small amount of a strong acid or a strong base is added to it, is a buffer solution.

pH remains unchanged



By the addition of a small amount of strong acid / base



BUFFER...

- Buffer digunakan dalam beberapa bidang dalam kimia analitik

misalnya : pembuatan fasa gerak pada sistem KCKT, dan ekstraksi obat dalam larutan air.

BUFFER...

- Larutan buffer yang sederhana dibuat dari campuran asam/basa lemah dengan basa atau asam kuat.
- buffer Na-asetat/asetat yang dibuat ; dengan menambahkan NaOH ke dalam larutan asam ásetat sampai pada pH yang diperlukan.
- Range pH buffer adalah : $pK_a \pm 1$
misal : pK_a asam asetat = 4,76 maka range pH buffer :
.....

Buffer Solution: Types, Properties, and Uses

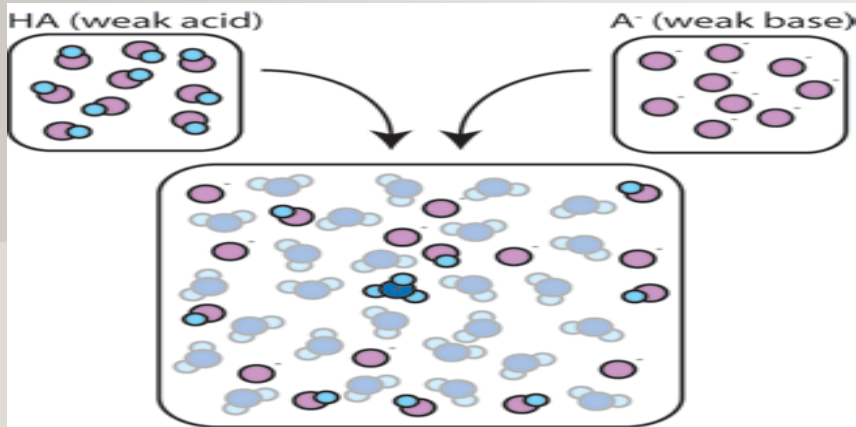


relatively high
concentration
of ethanoic acid

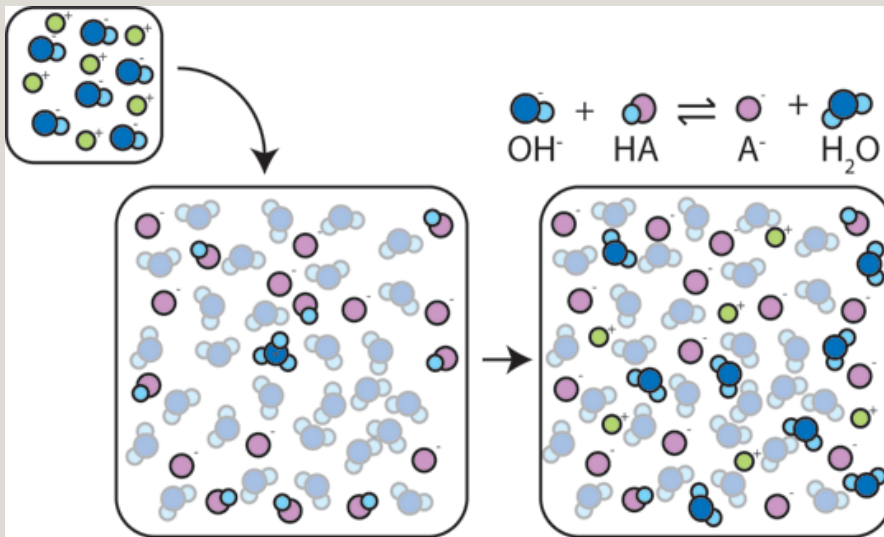
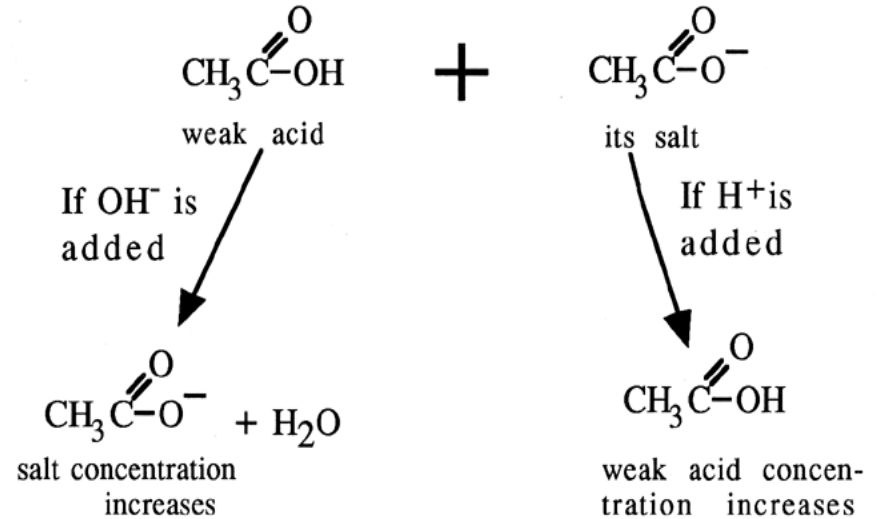
relatively high
concentration
of ethanoate ions

Buffer Solution is a water-based solvent-based solution composed of a weak acid and its conjugate base, or a weak base and its conjugate acid. They are resistant to pH changes.

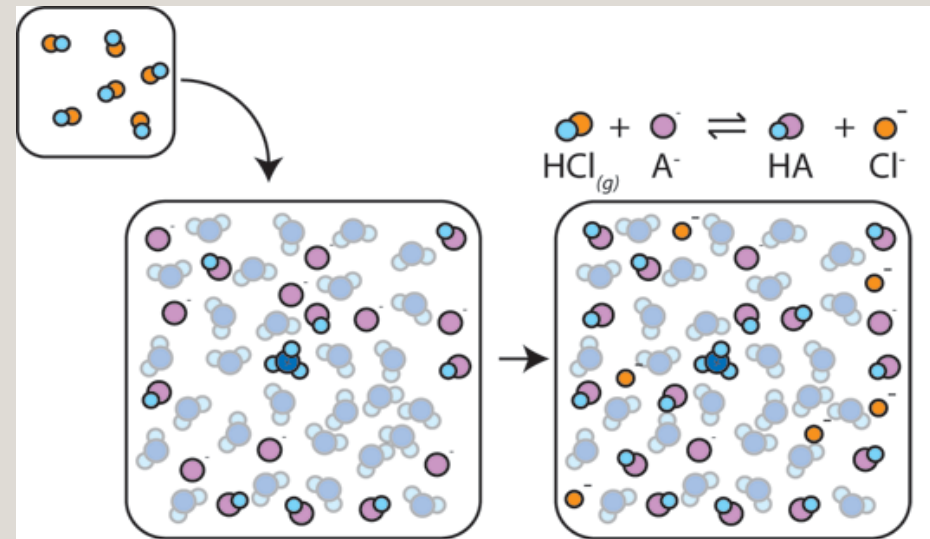
LARUTAN BUFER



buffer solution resists marked changes in pH that would otherwise result from addition of an acid or base.



If a strong base is added to a buffer



If a strong acid is added to a buffer

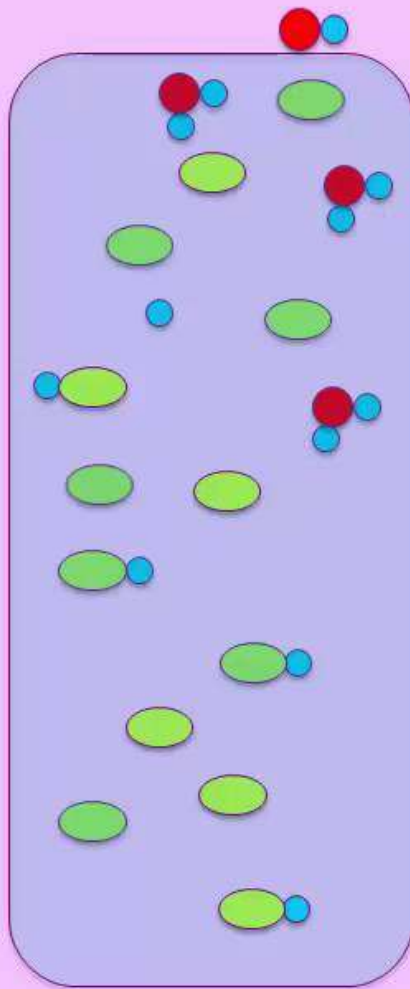
Buffer

Henderson Hasselbalch Equation

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{conj. base}]}{[\text{acid}]}$$

The pKa of
the HA get's
you close to
target pH

The Concentration
of acid [HA] gives
you buffering
capacity for base

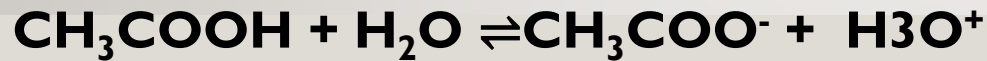


● = O²⁻ ● = H⁺

● = C₂H₃O₂⁻

RUMUS LARUTAN BUFFER

- Buffer Asam



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{asam lemah}]}{[\text{basa konjugat}]}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

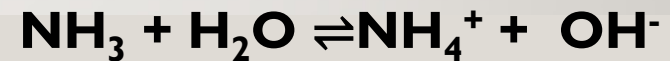
$$\text{pH} = -\log K_a - \log \frac{[\text{asam lemah}]}{[\text{basa konjugat}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{asam lemah}]}{[\text{basa konjugat}]}$$

atau

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{basa konjugat}]}{[\text{asam lemah}]}$$

- Buffer Basa



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{basa lemah}]}{[\text{asam konjugat}]}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log K_b - \log \frac{[\text{basa lemah}]}{[\text{asam konjugat}]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{basa lemah}]}{[\text{asam konjugat}]}$$

atau

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{asam konjugat}]}{[\text{basa lemah}]}$$

CARA MENGHITUNG BUFFER SECARA ONLINE

<https://www.sigmaaldrich.com/ID/en/support/calculators-and-apps/buffer-calculator>

Buffer online, digunakan untuk validasi saja, silahkan dibuka dan dipelajari penggunaannya

The screenshot shows a web browser window displaying the Sigma-Aldrich Buffer Preparation Calculator. The browser's address bar shows the URL: [sigmaaldrich.com/ID/en/support/calculators-and-apps/buffer-calculator](https://www.sigmaaldrich.com/ID/en/support/calculators-and-apps/buffer-calculator). The page title is "USING THE BUFFER PREPARATION CALCULATOR".

The main content area contains the following text:

This buffer calculator provides an easy-to-use tool to calculate buffer molarity and prepare buffer solutions using the formula weight of the reagent and your desired volume (L, mL, or μ L) and concentration (M, mM, or nM).

To calculate the amount of buffer needed, please select a buffer from the Selection menu. The empirical formula, pKa, buffer pH range, formula weight and product list will appear. Enter the desired final volume and concentration and click "Calculate Mass." The exact mass of the buffer will be calculated in grams and a step-by-step buffer recipe is automatically provided to assist in buffer preparation.

Click on the list of product results for detailed information on our available buffers and to place an order.

The calculator interface includes the following fields and options:

- Selection menu:** A dropdown menu currently showing "Sodium phosphate dibasic".
- CAS #:** 7558-79-4
- Empirical Formula:** $\text{HNa}_2\text{O}_4\text{P}$
- pKa:** (1) 2.15
- Buffer pH Range:** 5.82-7.83
- Formula Weight (g/mol):** 141.96
- Formula weight:** 141.96 g/mol
- Desired final volume:** A text input field and a dropdown menu set to "liters (L)".
- Desired concentration:** A text input field and a dropdown menu set to "molar (M)".
- Calculate Mass:** A blue button with the text "Calculate Mass" and "Mass=" followed by a text input field and the unit "g".
- View Sodium phosphate dibasic Products:** A blue link.
- Feedback:** A vertical blue button on the right side of the calculator interface.

The Windows taskbar at the bottom shows the search bar with "Type here to search", several application icons, and the system tray with the date and time: 7:49 AM, 12/13/2023.

CONTOH SOAL

- Ke dalam larutan CH_3COOH ditambahkan padatan CH_3COONa , shg konsentrasi **$\text{CH}_3\text{COOH} = 0,1 \text{ Molar}$** dan konsentrasi **$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,05 \text{ Molar}$** . Jika K_a CH_3COOH : $1,8 \times 10^{-5}$. Tentukan pH campuran ?

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{asam lemah}]}{[\text{basa konjugat}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,1}{0,05} = 3,6 \times 10^{-5}$$

Untuk menghitung kebutuhan CH_3COOH ,
Untuk menghitung kebutuhan CH_3COONa ,

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{volume}} = \frac{\text{mol}}{\text{Liter}}$$

$$\text{massa (gram)} = \text{mol} \times \text{BM}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log (3,6 \times 10^{-5})$$

$$\text{pH} = -\log 3,6 - \log 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 5 - \log 3,6$$

$$\text{pH} = 5 - 0,556$$

$$\text{pH} = 4,4$$

CONTOH SOAL

- 50 ml **NH₄OH 0,1 Molar** dicampur dgn 100 ml **(NH₄)₂SO₄ = 0,2 Molar**. Jika Kb NH₄OH = 10⁻⁵. Tentukan pH campuran?

Untuk menghitung kebutuhan NH₄OH,
Untuk menghitung kebutuhan (NH₄)₂SO₄,

$$\text{mmol NH}_4\text{OH} = \text{vol} \times M = 50 \text{ mL} \times 0,1 = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol (NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{vol} \times M = 100 \text{ mL} \times 0,2 = 20 \text{ mmol}$$

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{volume}} = \frac{\text{mol}}{\text{Liter}}$$

$$\text{massa (gram)} = \text{mol} \times \text{BM}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{basa lemah}]}{[\text{asam konjugat}]}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5} \frac{5 \text{ mmol}}{2 \times 20 \text{ mmol}} = 1,25 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log (1,25 \times 10^{-6})$$

$$\text{pOH} = -\log 3,6 - \log 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 6 - \log 1,25$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (6 - \log 1,25) = 8 + \log 1,25$$

$$\text{pH} = 8 + 0,097$$

$$\text{pH} = 8,1$$

6. Sebanyak 50 mL larutan NH_3 0,1 M ($K_b = 10^{-5}$) dicampur dengan 100 mL larutan NH_4Cl 0,5 M. Hitunglah pH larutan tersebut!

Pertama, mencari mol dari masing-masing larutan dengan menggunakan rumus molaritas,

$$M_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{\text{Volume larutan}}$$

$$0,1 = \frac{n_{\text{NH}_3}}{0,05}$$

$$n_{\text{NH}_3} = 0,005 = 5 \times 10^{-3}$$

$$M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{\text{Volume larutan}}$$

$$0,5 \text{ M} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{0,1}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,05 = 5 \times 10^{-2}$$

Kedua, mencari $[\text{OH}^-]$ dari campuran tersebut dengan menggunakan rumus,

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{\text{mol basa lemah}}{\text{garam}}$$

$$= 10^{-5} \times \frac{0,005}{0,05}$$

$$= 10^{-6}$$

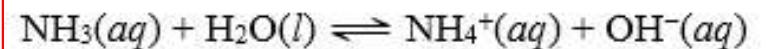
$$\text{pOH} = \lg[\text{OH}^-]$$

$$= \lg[10^{-6}]$$

$$= 6, \text{ maka } \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - 6$$

$$\text{pH} = 8$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{basa lemah}]}{[\text{asam konjugasi}]}$$

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{basa lemah}]}{[\text{asam konjugasi}]}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{[\text{basa lemah}]}{[\text{asam konjugasi}]}$$

HIDROLISIS GARAM

- Hidrolisis garam : reaksi penguraian garam dalam air membentuk ion positif dan ion negatif. Ion-ion tersebut akan bereaksi dengan air membentuk suatu asam (H_3O^+) dan basa (OH^-) asalnya.
- Hidrolisis garam merupakan reaksi penguraian antara kation dan anion garam dengan air dalam larutan.
- Kation dan anion yang dapat mengalami reaksi hidrolisis adalah yang termasuk elektrolit lemah. Sedangkan kation dan anion garam yang termasuk elektrolit kuat tidak terhidrolisis.

HIDROLISIS GARAM

Rumus Perhitungan pH Garam Hidrolisis Asam Basa

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_h \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

Keterangan:

[H⁺] : konsentrasi ion H⁺

K_w : tetapan kesetimbangan air = 1 x 10⁻¹⁴

K_b : tetapan kesetimbangan basa

K_h : derajat atau tetapan hidrolisis (K_h = K_w/K_b)

[G] : konsentrasi garam yang terbentuk

Garam dari asam kuat dan basa lemah

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_h \times [G] \times \text{valensi garam}}$$

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Keterangan:

[OH⁻] : konsentrasi ion OH⁻

K_w : tetapan kesetimbangan air = 1 x 10⁻¹⁴

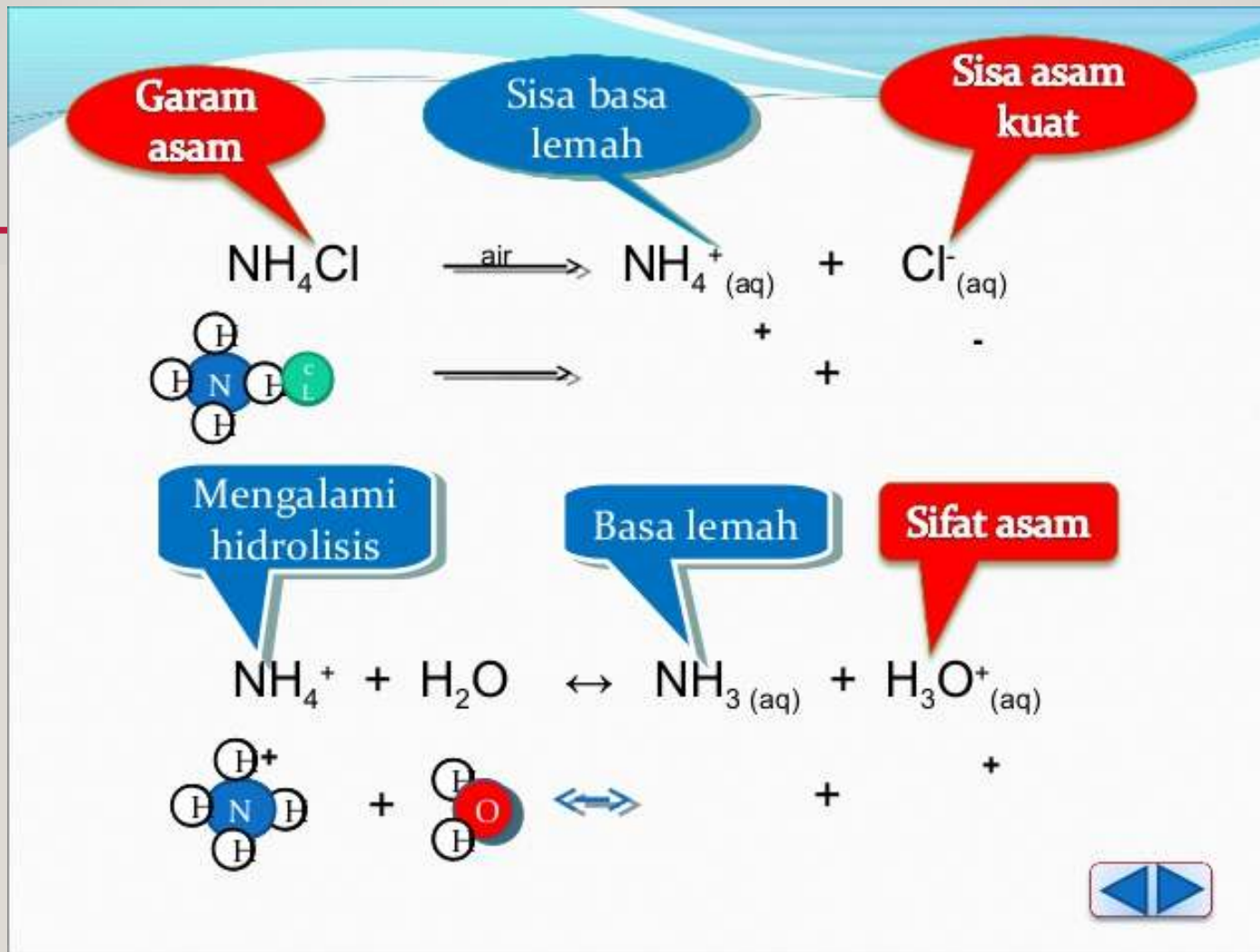
K_a : tetapan kesetimbangan asam

K_h : derajat atau tetapan hidrolisis (K_h = K_w/K_a)

[G] : konsentrasi garam yang terbentuk

Garam dari basa kuat dan asam lemah

Garam dari asam kuat dan basa lemah jika dilarutkan dalam air menghasilkan larutan asam



HIDROLISIS GARAM

Strong Acid – Strong base Ex: NaCl + H ₂ O	Strong Acid – Weak Base Ex: NH ₄ Cl + H ₂ O	Weak Acid – Strong Base Ex: CH ₃ COONa + H ₂ O	Weak Acid – Weak Base Ex: CH ₃ COONH ₄ + H ₂ O
pH = 7	pH < 7	pH > 7	pH > 7 or < 7
Neutral	Acidic	Basic	Acidic or Basic
Don't hydrolyse	Cationic hydrolysis	Anionic hydrolysis	Both cationic and anionic hydrolysis
<i>Hydrolysis constant</i>	$K_h = \frac{K_w}{K_b}$	$K_h = \frac{K_w}{K_a}$	$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}$
<i>Degree of Hydrolysis</i>	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}}$	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C}}$	$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$
<i>Concentration</i>	$[H^+] = \sqrt{K_h C}$ $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$	$[OH^-] = \sqrt{K_h C}$ $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}}$	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$
<i>pH</i>	$pH = 7 - \frac{1}{2} [pK_b + \log C]$	$pH = 7 + \frac{1}{2} [pK_a + \log C]$	$pH = 7 - \frac{1}{2} [pK_a + pK_b]$

Pemahaman umum dalam menyelesaikan reaksi asam basa.

PH CAMPURAN ASAM BASA

Ada 3 kemungkinan mengenai komposisi campuran asam basa.

1. Jika asam dan basa yang **dicampur tidak ada yang tersisa** dari hasil reaksi (**terbentuk garam semua**) maka gunakan rumus pH larutan garam (**hidrolisa**)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log M_{\text{garam}}) \quad \text{atau} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (14 - \text{pK}_b - \log M_{\text{garam}})$$

2. Jika terdapat sisa asam lemah atau basa lemah dan garamnya maka yang terbentuk larutan penyangga. **Gunakan pH larutan penyangga** yang sesuai.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\overset{\text{basa}}{\text{konjugat}} [\text{A}^-]}{\underset{\text{asam}}{[\text{HA}]}} \qquad \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{\overset{\text{asam}}{\text{konjugat}} [\text{BH}^+]}{\underset{\text{basa}}{[\text{B}]}}$$

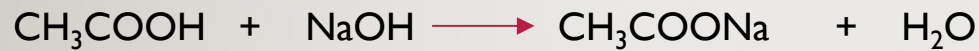
3. Jika terdapat **sisa asam kuat atau sisa basa kuat**, maka yang terbentuk adalah larutan asam kuat atau basa kuat. **Gunakan rumus pH asam kuat atau pH basa kuat.**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\begin{aligned} \text{pK}_w &= \text{pH} + \text{pOH} = 14 \\ \text{K}_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \\ \text{pK}_w &= -\log 10^{-14} = 14 \end{aligned}$$

20 ml larutan CH₃COOH 0,3 M ($K_a=10^{-5}$) dicampurkan dengan 40mL larutan NaOH 0,15 M. Hitung pH larutan.



Dicari mol CH₃COOH dari 0,3M dan 20mL
 $M = \text{mol/liter}$ maka $\text{mol} = M \times L = 0,3M \times 0,02L$
 Mol CH₃COOH = **0,006 mol**

Dicari mol NaOH dari 40 mL 0,15M
 $M = \text{mol/liter}$ maka $\text{mol} = M \times L = 0,15M \times 0,04L$
 Mol NaOH = $0,04 L \times 0,15M = \mathbf{0,006 mol}$

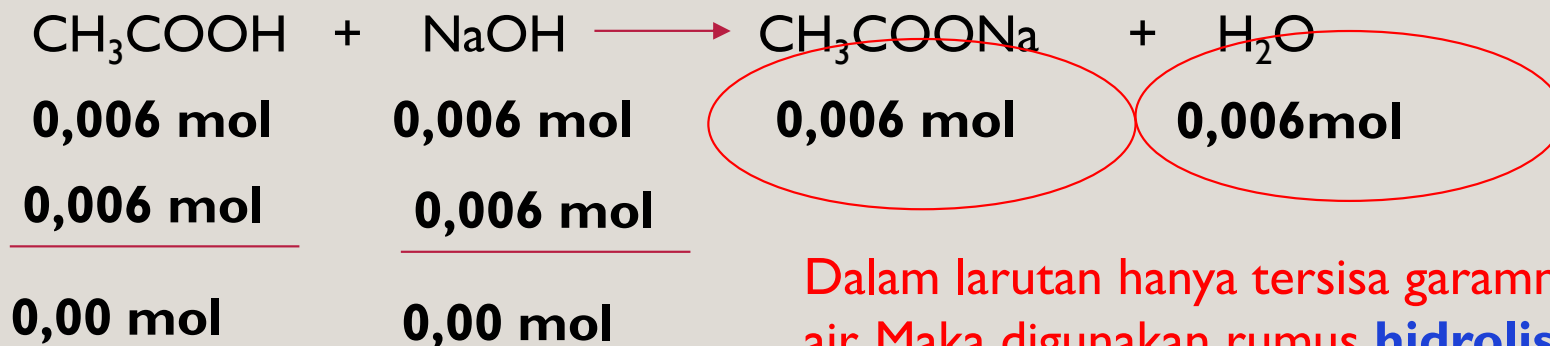
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log \mathbf{Mgaram})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 5 + \log 0,006/0,06)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 5 + \log 0,1)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 5 - 1)$$

$$\text{pH} = 9$$



Dalam larutan hanya tersisa garamnya saja dan air, Maka digunakan rumus **hidrolisa**

CONTOH SOAL

25 ml larutan CH_3COOH 0,2 M ($K_a=10^{-5}$) dicampurkan dengan 25mL larutan NaOH 0,1 M. Hitung pH larutan.



Dicari mol CH_3COOH dari 0,2M dan 25mL

$M = \text{mol/liter}$ maka $\text{mol} = M \times L = 0,2\text{M} \times 0,025\text{L}$

Mol $\text{CH}_3\text{COOH} = \mathbf{0,005 \text{ mol}}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Dicari mol NaOH dari 25 mL 0,1M

$M = \text{mol/liter}$ maka $\text{mol} = M \times L = 0,1\text{M} \times 0,025\text{L}$

Mol $\text{NaOH} = 0,025 \text{ L} \times 0,1\text{M} = \mathbf{0,0025 \text{ mol}}$

$$\text{pH} = 5 + \text{Log } 0,0025/0,0025$$

$$\text{pH} = 5 + \text{Log } 1$$

$$\text{pH} = 5 - 0$$

$$\text{pH} = 5$$

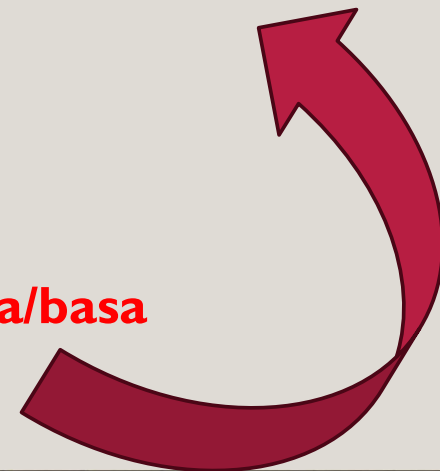


$\mathbf{0,005 \text{ mol}}$ $\mathbf{0,0025 \text{ mol}}$ $\mathbf{0,0025 \text{ mol}}$ $\mathbf{0,0025 \text{ mol}}$

$\mathbf{0,0025 \text{ mol}}$

$\mathbf{0,0025 \text{ mol}}$

Dalam larutan **ada asam lemah dan garamnya/basa konjugatnya**. Maka digunakan **rumus buffer**



40 ml larutan HCL 0,1 M dicampur dengan 60ml NaOH 0,05M. Hitung pH larutan.



Dicari mol HCl dari 0,1M dan 40 mL

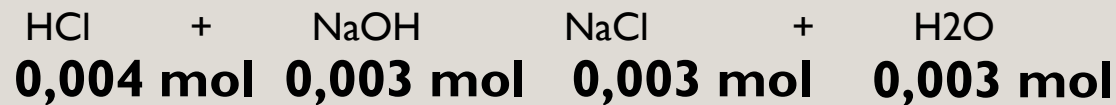
$M = \text{mol/liter}$ maka $\text{mol} = M \times L = 0,1M \times 0,04L$

Mol HCl = **0,004 mol**

Dicari mol NaOH dari 60 mL 0,05M

$M = \text{mol/liter}$ maka $\text{mol} = M \times L = 0,05M \times 0,06L$

Mol NaOH = $0,06 L \times 0,05M =$ **0,003 mol**



0,003 mol 0,003 mol

0,001 mol **0,000 mol**

Dalam larutan tersisa asam kuat dan garamnya. Maka digunakan rumus pH dari asam kuat

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = \text{mol} / \text{liter}$$

$$[\text{H}^+] = 0,001 \text{ mol} / 100\text{mL}$$

$$[\text{H}^+] = 0,001 \text{ mol} / 0,1 \text{ L}$$

$$[\text{H}^+] = 0,01$$

$$\text{pH} = -\log 0,01$$

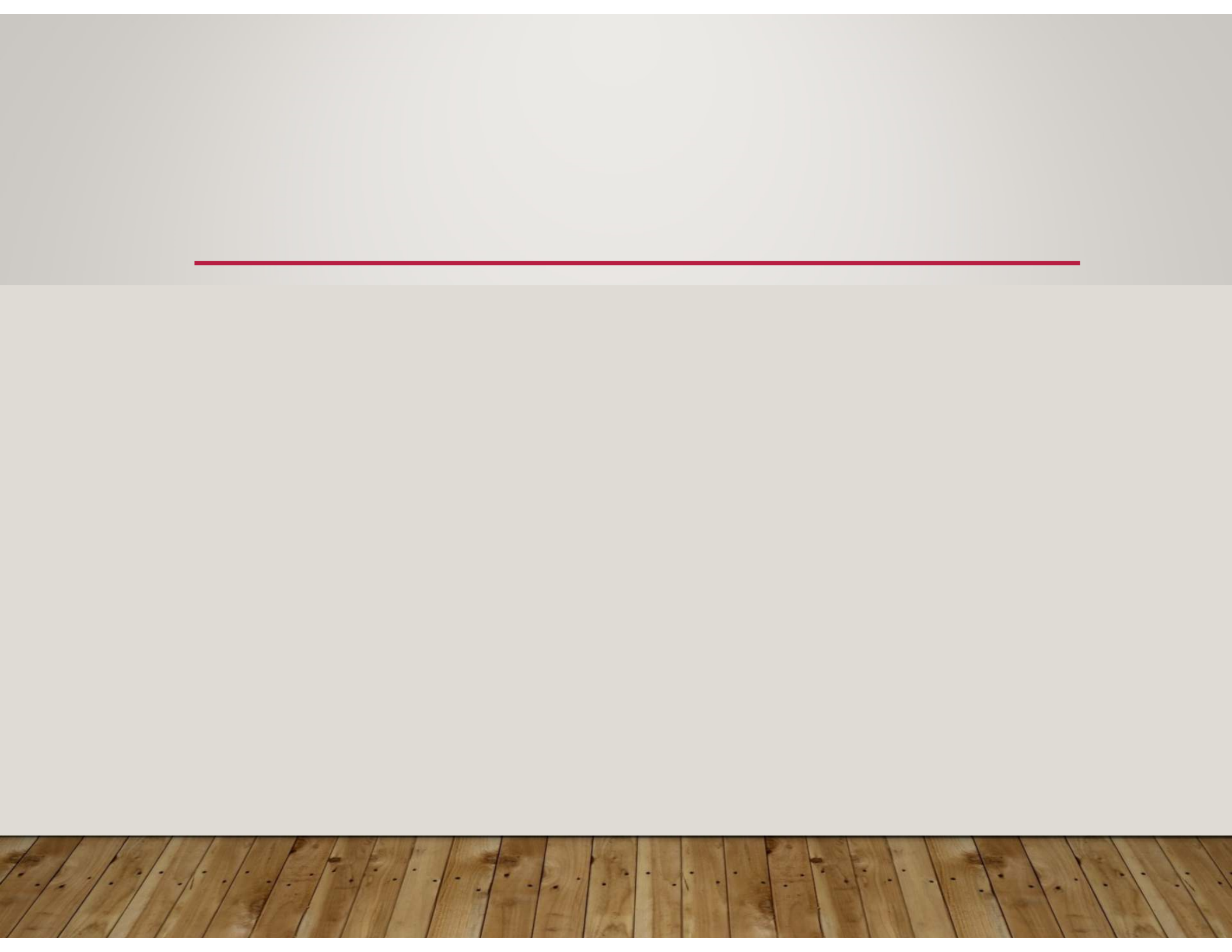
$$\text{pH} = 2$$



KOEFISIEN PARTISI

- pemahaman koefisien partisi (P) dan hubungannya dengan pH bermanfaat **dalam ekstraksi** dan analisis senyawa obat.

- Semakin **besar nilai P** maka **semakin banyak senyawa dalam pelarut organik**.
- Nilai P yang sering juga dinyatakan dengan nilai log P tergantung pada pelarut organik tertentu yang digunakan untuk pengukuran.
- Beberapa pengukuran koefisien partisi dilakukan dengan menggunakan **partisi air dan n-oktanol**.
- nilai $P = 10$ berarti 10 bagian senyawa berada dalam lapisan organik dan 1 bagian berada dalam lapisan air.



-
- Koefisien partisi (P) suatu obat dirumuskan sbb:

$$P = C_o/C_w$$

C_o = **konsentrasi** senyawa dalam fasa organik

C_w = **konsentrasi** senyawa dalam fasa air

Semakin besar P maka senyawa tersebut lebih memiliki afinitas terhadap fasa organik.

Nilai P suatu senyawa tergantung pada sifat pelarut organik yang digunakan.

100 mg obat dalam 50 ml pelarut organik (misalnya eter, kloroform atau oktanol) dan 50 ml air, obat tersebut ditambahkan kedalam kedua pelarut yang saling tidak bercampur dalam sebuah corong pisah dan dibiarkan mencapai kesetimbangan, ditemukan 66,7 mg senyawa. Berdasarkan data ini koefisien partisi dan persentase obat yang terekstrasi kedalam lapisan organik dihitung sebagai berikut

Masa fase obat dalam fase air $100 - 66,7 \text{ mg} = 33,3 \text{ mg}$,
konsentrasi obat dalam fase organik $66,7/50 \text{ ml} = 1,33 \text{ mg/ml}$
dan konsentrasi obat dalam fase air $= 33,3/50 \text{ ml} = 0,67 \text{ mg/ml}$
sehingga koefisien partisi :

$$\frac{(Organik)}{(berair)} = \frac{1,33 \text{ mg/ml}}{0,67 \text{ mg/ml}} = 2$$

CONTOH SOAL

- Suatu senyawa netral memiliki koefisien partisi pada pelarut eter dan air = 5

Berapa persentase senyawa yang akan terekstraksi dari 10 ml air

- (i) jika 30 ml eter digunakan untuk mengekstraksi senyawa tsb
- (ii) jika ekstraksi dilakukan sebanyak 3 x @ 10 ml volume eter digunakan

PENYELESAIAN...

(i) Koefisien partisi = 5 artinya ...

Diantara air dan sejumlah volume eter yang sama, maka 5 bagian obat akan berada pada lapisan eter,

(i) dan 1 bagian ada dalam lapisan air.

(ii) Dimana ada 3 kali volume (30 ml) eter digunakan untuk satu volume (10ml) air, maka distribusi akan menjadi 15 bagian obat di lapisan eter dan 1 bagian pada lapisan air

LANJUTAN....

- Maka persentase yang terekstraksi :

$$\% = \frac{\text{bag. yg terekstrak dlm eter}}{\text{Total}} \times 100\%$$

Total

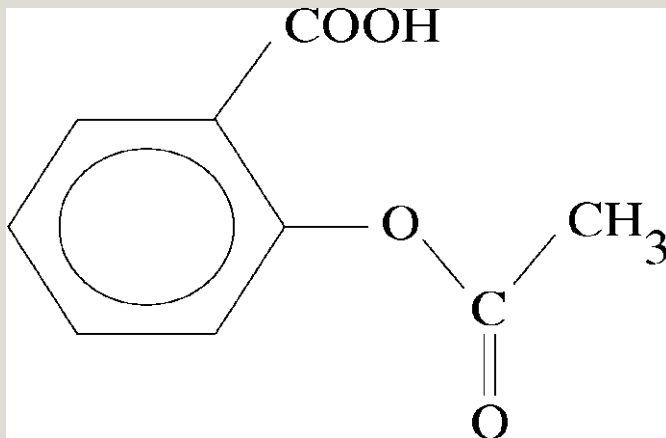
$$= 15/16 \times 100 \%$$

$$= 93,75\%$$

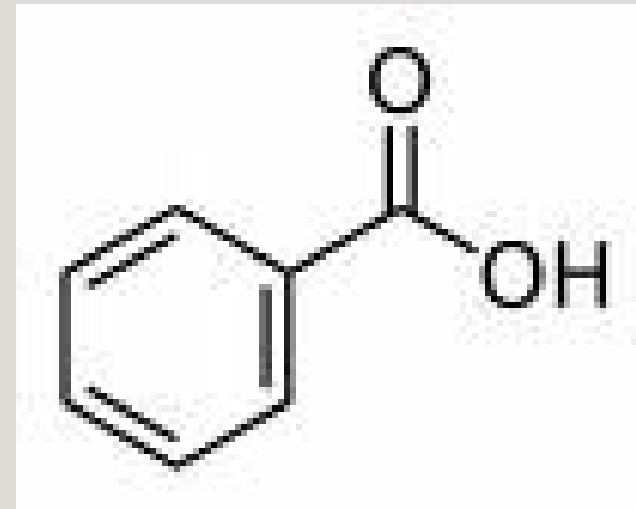
KARAKTERISTIK ASAM BASA DAN GARAM DALAM OBAT

ASAM LEMAH

- Sukar larut dalam air, kecuali asam organik suku rendah (asam asetat, asam propionat, asam barbiturat)
- Larut dalam pelarut organik (eter, kloroform, heksan, etanol)
- Contoh : asam salisilat, asam benzoat, asam asetilsalisilat (asetosal).



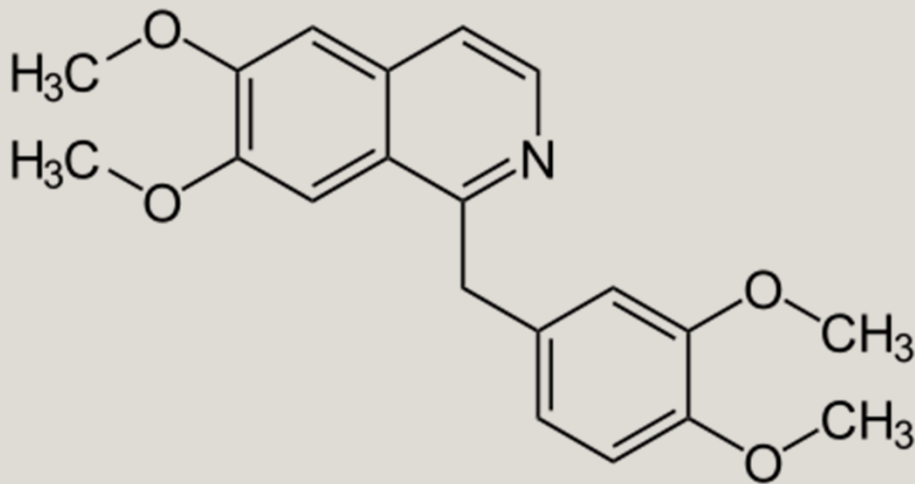
Asam asetilsalisilat



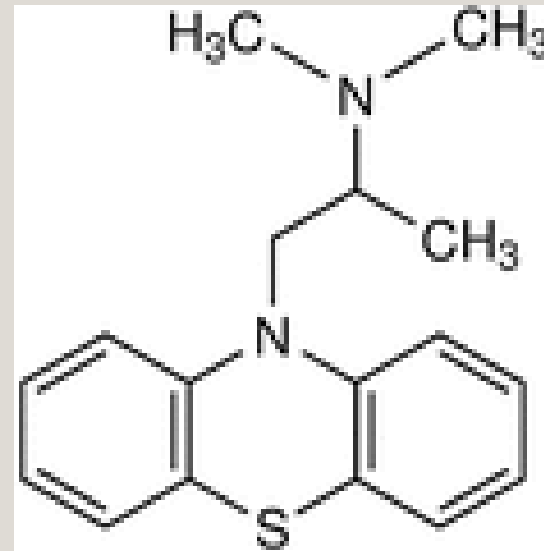
Asam benzoat

BASA LEMAH

- Sukar larut dalam air
- Larut dalam pelarut organik (eter, kloroform, heksan, etanol)
- Contoh : alkaloida (kinin, kodein, morfina, papaverin), antihistamin (CTM, prometazin)



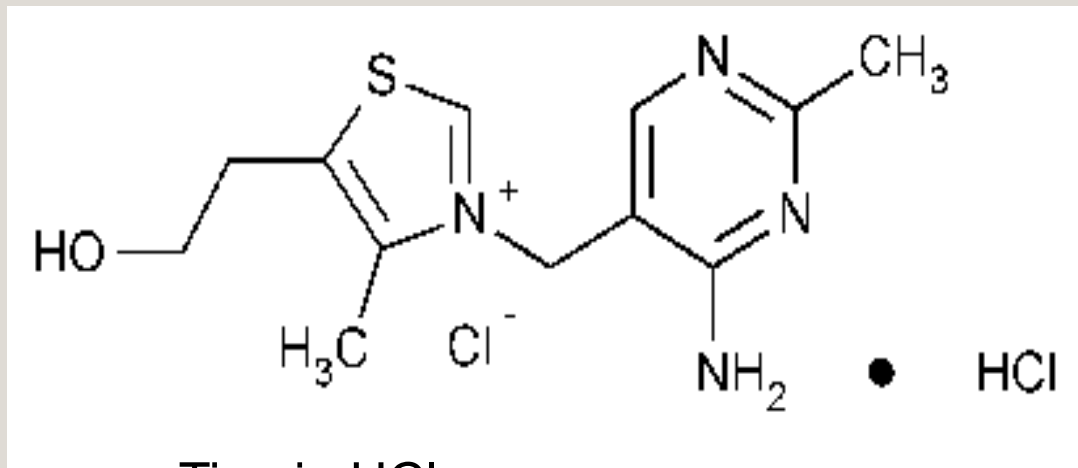
papaverin



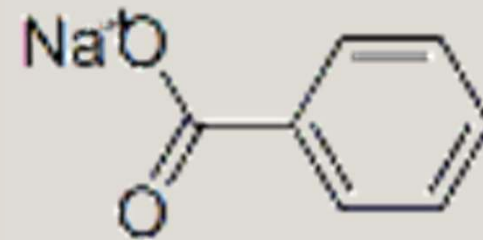
prometazine

GARAM ORGANIK

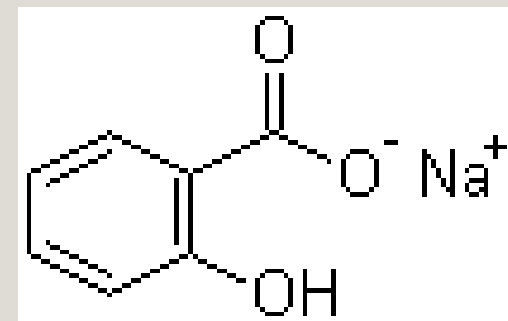
- Larut dalam air dan tidak larut dalam pelarut organik
- Contoh : C_6H_5COONa , Na benzoat, Tiamin HCl, Kodein HCl, Papaverin HCl, Na salisilat, Tetrasiklin HCl, Morfine HCl, Piridoksin HCl.



Tiamin HCl



Na benzoat

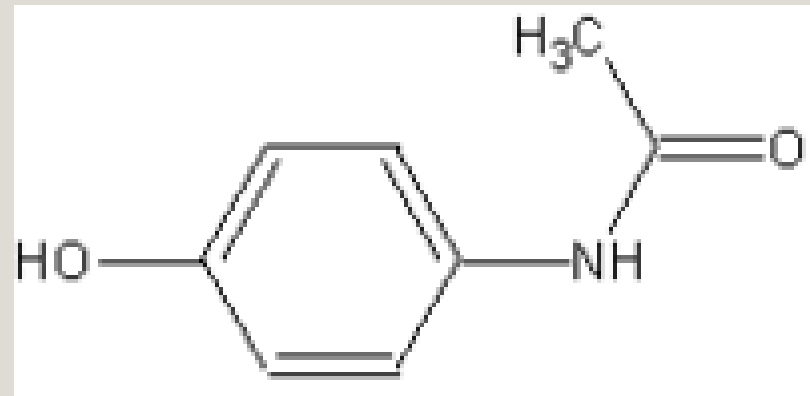
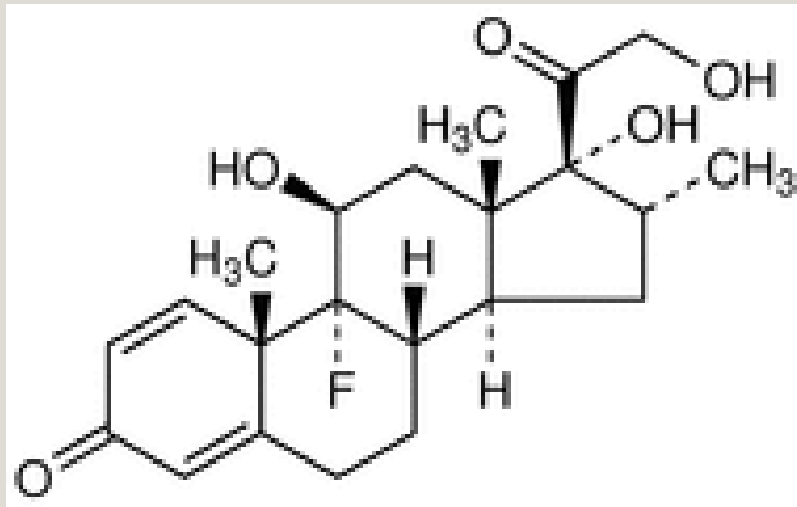


Na Salisilat

MOLEKUL NETRAL

47

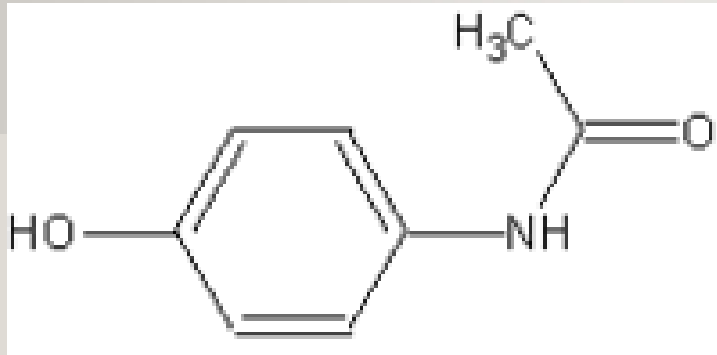
- Umumnya sukar larut dalam air
- Contoh : kloramfenikol, parasetamol.



paracetamol

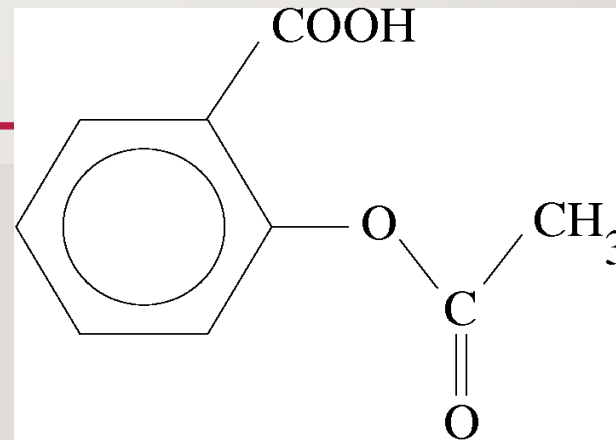
Profil fisiko-kimia molekul obat ... (1)

PARASETAMOL



- obat analgetika antipiretika dengan gugus amida
- gugus amida (netral), gugus hidroksi fenolik (asam sangat lemah, pKa 9,5)
- hampir semua amida lebih stabil terhadap hidrolisis dibandingkan ester dan laktam

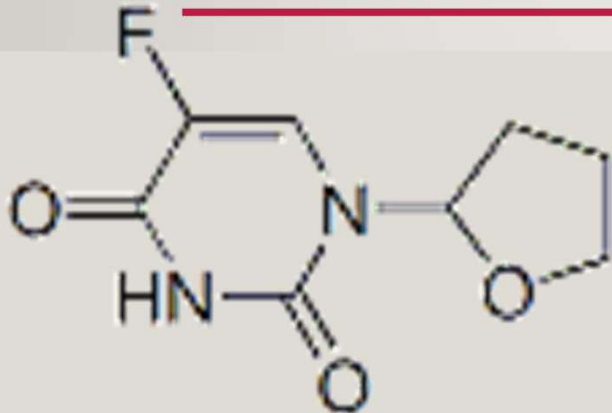
ASPIRIN



- obat analgetika-antipiretika
- gugus asam karboksilat (asam lemah, pKa 3,5), ester fenolik (tidak stabil)
- koefisien partisi yang tidak terionisasi pada pH asam $P = \pm 631$ (oktanol/air)
- dapat mengalami hidrolisis ester dengan cepat oleh OH⁻

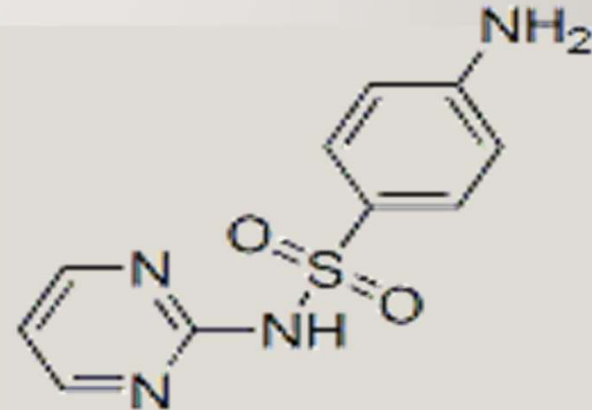
Profil fisiko-kimia molekul obat ... (2)

5-FLUORO URASIL



- obat antikanker
- gugus ureida nitrogen A (asam, pKa 7,0), gugus ureida nitrogen B (asam sangat lemah, pKa 13,00)
- koefisien partisi dalam bentuk tak terionisasi $P = \pm 0,13$ (oktanol/air)
- molekul cukup stabil

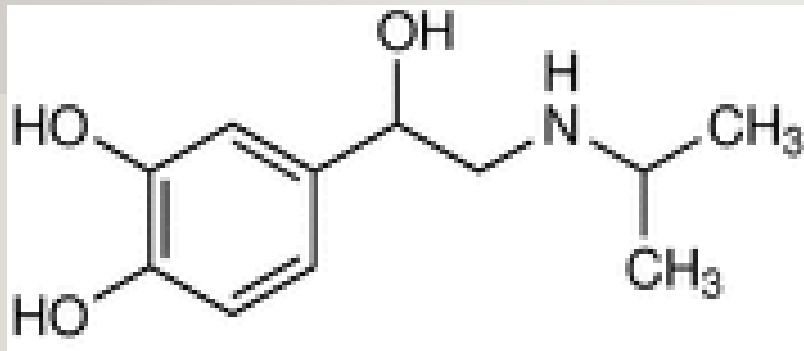
SULFADIAZIN



- obat antibakteri
- gugus cincin diazin (basa sangat lemah, pKa 2), gugus nitrogen sulfonamid (asam lemah, pKa 6,5), gugus amin aromatis (basa lemah, pKa < 2)
- koefisien partisi dalam bentuk tak terionisasi $P = \pm 0,55$ (oktanol/air)

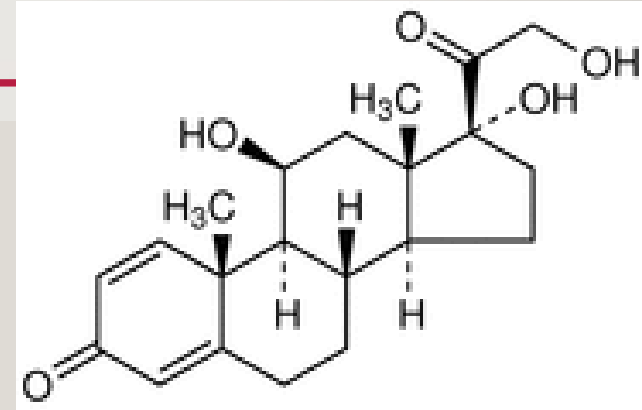
Profil fisiko-kimia molekul obat ... (3)

ISOPRENALIN



- obat simpatomimetik
- gugus amin sekunder(basa, pKa 8,6), gugus benzil alkohol (netral), gugus katekol (asam lemah, pKa 10-12)
- koefisien partisi dalam bentuk tak terionisasi sangat mudah larut dalam air
- molekul mudah dioksidasi paparan sinar/udara

PREDNISOLON



- obat kortikosteroid
- gugus keton(netral), gugus alkohol primer, sekunder, tersier (netral)
- koefisien partisi dalam P = ± 70 (oktanol/air), tidak mengalami ionisasi.
- reaksi eliminasi karena pengaruh panas pada ester berlangsung secara cepat.