

MODUL BAHAN AJAR KIMIA FARMASI II



SEMESTER GANJIL (IV)
PRODI DIII FARMASI

POLITEKNIK KESEHATAN KEMENKES GORONTALO

 Edit dengan WPS Office

HALAMAN PENGESAHAN

Direktur Politeknik Kesehatan Kementerian Kesehatan Gorontalo mengesahkan Modul Bahan Ajar **Kimia Farmasi II** (kode dokumen : Pro1-17.110-01-2020) yang diterapkan sebagai bahan acuan dalam proses belajar-mengajar di Prodi D3 Farmasi Poltekkes Kemenkes Gorontalo.

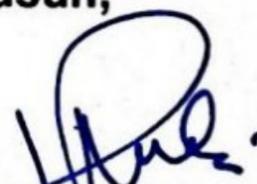
Hal-hal yang belum tercantum dalam modul ini selanjutnya akan direvisi mengikuti perkembangan ilmu kefarmasian.

Mengetahui
Ketua Jurusan,



Zulfiayu, S.Si, M.Si, Apt
NIP: 19750808 200012 2 004

Gorontalo, Januari 2020
Penyusun,



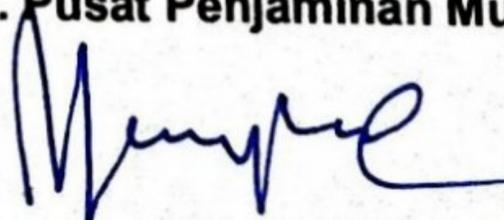
Ningsih S. Slamet, S.Si, M.Si, Apt
NIP: 19871219 201012 2 004

Disahkan Oleh
Direktur,



Dr.Dra. Henny Panai, S.Kep, Ns, M.Pd
NIP. 19560704 198403 2 001

Dikendalikan Oleh
Ka. Pusat Penjaminan Mutu,



Misrawati Goi, SKM, MKM
NIP: 19781023 200604 2 007

KATA PENGANTAR

Puji syukur tak henti-hentinya kita panjatkan kehadirat Allah SWT karena atas berkah dan karunia-Nya, sehingga Penuntun Praktikum KIMIA FARMASI II ini dapat diselesaikan dengan baik.

Penuntun ini disusun sebagai acuan dalam melakukan kegiatan praktikum dengan materi yang telah disesuaikan berdasar pada kondisi sumber daya laboratorium yang masih terbatas, namun dapat diberdayakan dan diharapkan tidak melenceng dari kurikulum yang ada. Kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyusunan penuntun ini, kami ucapkan banyak terima kasih. Kami menyadari bahwa penuntun praktikum ini jauh dari kesempurnaan, sehingga kritik dan saran sangat kami harapkan demi kelengkapan dan kesempurnaan penuntun praktikum berikutnya.

Akhirnya, kami berharap semoga penuntun praktikum ini dapat digunakan sebagaimana mestinya dan dapat bermanfaat demi pengembangan ilmu pengetahuan, khususnya bagi akademi farmasi kaltara tarakan.

Gorontalo, Juli 2020

Tim Penyusun



DAFTAR PUSTAKA

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR PUSTAKA	ii
BAB I ASAM DAN BASA	1
A. PENGERTIAN ASAM DAN BASA	3
B. TEORI ASAM DAN BASA MENURUT ARREHENIUS	3
C. KEKUATAN ASAM DAN BASA	5
D. DERAJAT KEASAMAN (Ph)	7
E. MENGGUNAKAN BEBERAPA INDIKATOR	8
F. CIRI DAN SIFAT ASAM DAN BASA	8
BAB II REDOKS	10
A. PENGERTIAN REAKSI REDOKS	10
B. REAKSI REDUKSI	10
C. REAKSI OKSIDASI	10
D. REAKSI NONREDOKS	11
E. REAKSI AUTOREDOKS	11
BAB III PENGENDAPAN	12
A. PENGERTIAN REAKSI PENGENDAPAN	12
B. FAKTOR PENGARUH REAKSI PENGENDAPAN	12
C. FAKTOR YANG MEMPENGARUHI KELARUTAN	12
D. CONTOH REAKSI PENGENDAPAN	13
E. KEGUNAAN REAKSI PENGENDAPAN	14
BAB IV ION KOMPLEKS	15
A. PENGERTIAN	15
B. TATA NAMA ION KOMPLEKS	16
BAB V DIAZOTASI	17
A. PENGERTIAN	17
C. JENIS-JENIS REAKSI NITRIMETRI	18
D. PRINSIP REAKSI NITRIMETRI	19
E. INDIKATOR	19
BAB VI ANALISIS INSTRUMEN	21
A. PENGERTIAN	21
B. INSTRUMEN KIMIA UV-VIS	21
C. INSTRUMEN KIMIA HPLC	23



BAB I

ASAM DAN BASA

A. PENGERTIAN ASAM DAN BASA

Asam dan basa sudah dikenal sejak zaman dulu. Istilah asam (acid) berasal dari bahasa Latin acetum yang berarti cuka. Istilah basa (alkali) berasal dari bahasa Arab yang berarti abu. Basa digunakan dalam pembuatan sabun. Juga sudah lama diketahui bahwa asam dan basa saling menetralkan. Di alam, asam ditemukan dalam buah-buahan, misalnya asam sitrat dalam buah jeruk berfungsi untuk memberi rasa limun yang tajam.

Cuka mengandung asam asetat, dan asam tanak dari kulit pohon digunakan untuk menyamak kulit. Asam mineral yang lebih kuat telah dibuat sejak abad pertengahan, salah satunya adalah aqua forti (asam nitrat) yang digunakan oleh para peneliti untuk memisahkan emas dan perak.

1. Asam

Pengertian Asam adalah Asam dalam ilmu kimia ialah senyawa kimia yang jika dilarutkan dalam air akan menghasilkan sebuah larutan dengan pH lebih kecil dari 7. Dalam definisi modern, asam yaitu suatu zat yang bisa memberi proton (ion H^+) kepada zat lain (yang disebut basa), atau bisa menerima pasangan elektron bebas dari suatu basa.

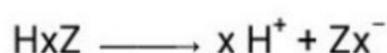
2. Basa

Basa ialah zat(senyawa) yang bisa beraksi dengan asam, menghasilkan senyawa yang disebut garam. Sedangkan basa yaitu suatu zat-zat yang bisa menetralkan asam. Secara kimia, asam dan basa saling berlawanan. Sifat basa pada umumnya ditunjukkan dari rasa pahit dan licin.

B. TEORI ASAM DAN BASA MENURUT ARREHENIUS

Pada tahun 1884, Svante Arrhenius (1859-1897) seorang ilmuwan Swedia yang memenangkan hadiah nobel atas karyanya di bidang ionisasi, memperkenalkan pemikiran tentang senyawa yang terpisah atau terurai menjadi bagian ion-ion dalam larutan. Dia menjelaskan bagaimana kekuatan asam dalam larutan aqua (air) tergantung pada konsentrasi ion-ion hidrogen di dalamnya.

Menurut Arrhenius, **asam** adalah zat yang dalam air melepaskan ion H^+ , sedangkan **basa** adalah zat yang dalam air melepaskan ion OH^- . Jadi pembawa sifat asam adalah ion H^+ , sedangkan pembawa sifat basa adalah ion OH^- . Asam Arrhenius dirumuskan sebagai H_xZ , yang dalam air mengalami ionisasi sebagai berikut.



Jumlah ion H^+ yang dapat dihasilkan oleh 1 molekul asam disebut **valensi asam**, sedangkan ion negatif yang terbentuk dari asam setelah melepaskan ion H^+ disebut **ion sisa asam**. Beberapa contoh asam dapat dilihat pada tabel.



Rumus Asam	Nama Asam	Reaksi Ionisasi	Valensi Asam	Sisa Asam
HF	asam fluorida	$\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	1	F^-
HCl	asam klorida	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1	Cl^-
HBr	asam bromida	$\text{HBr} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$	1	Br^-
HCN	asam sianida	$\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	1	CN^-
H_2S	asam sulfida	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	2	S^{2-}
HNO_3	asam nitrat	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	1	NO_3^-
H_2SO_4	asam sulfat	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2	SO_4^{2-}
H_2SO_3	asam sulfit	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	2	SO_3^{2-}
H_3PO_4	asam fosfat	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	3	PO_4^{3-}
H_3PO_3	asam fosfit	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow 3 \text{H}^+ + \text{PO}_3^{3-}$	3	PO_3^{3-}
CH_3COOH	asam asetat	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	1	CH_3COO^-
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	asam oksalat	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	asam benzoat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

Sumber: Chemistry, The Molecular Nature of Matter and Change, Martin S. Silberberg, 2000.

Basa Arrhenius adalah hidroksida logam, $\text{M}(\text{OH})_x$, yang dalam air terurai sebagai berikut.



Jumlah ion OH^- yang dapat dilepaskan oleh satu molekul basa disebut valensi basa. Beberapa contoh basa diberikan pada tabel

Rumus Basa	Nama Basa	Reaksi Ionisasi	Valensi Basa
NaOH	natrium hidroksida	$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	1
KOH	kalium hidroksida	$\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$	1
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	magnesium hidroksida	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	kalsium hidroksida	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	barium hidroksida	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	besi(III) hidroksida	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	3
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	besi(II) hidroksida	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2
$\text{Al}(\text{OH})_3$	aluminium hidroksida	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	3
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	stronsium hidroksida	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	2

Sumber: General Chemistry, Principles & Structure, James E. Brady, 1990

- Asam sulfat dan magnesium hidroksida dalam air mengion sebagai berikut.
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

- Persamaan ionisasi air dapat ditulis sebagai:
 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$



- Harga tetapan air adalah:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

- Konsentrasi H₂O yang terionisasi menjadi H⁺ dan OH⁻ sangat kecil dibandingkan dengan konsentrasi H₂O mula-mula, sehingga konsentrasi H₂O dapat dianggap tetap, maka harga K[H₂O] juga tetap, yang disebut tetapan kesetimbangan air atau ditulis **K_w**.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

- Pada suhu 25 °C, K_w yang didapat dari percobaan adalah 1,0 × 10⁻¹⁴.
- Harga K_w ini tergantung pada suhu, tetapi untuk percobaan yang suhunya tidak terlalu menyimpang jauh dari 25 °C, harga K_w itu dapat dianggap tetap.
- Harga K_w pada berbagai suhu dapat dilihat pada tabel berikut.

Harga K_w pada berbagai suhu

Suhu (°C)	K _w
0	0,114 × 10 ⁻¹⁴
10	0,295 × 10 ⁻¹⁴
20	0,676 × 10 ⁻¹⁴
25	1,00 × 10 ⁻¹⁴
60	9,55 × 10 ⁻¹⁴
100	55,0 × 10 ⁻¹⁴

Catatan

Dalam larutan berair	= [H ⁺][OH ⁻] = K _w
Dalam air murni (larutan netral)	= [H ⁺] = [OH ⁻]
Dalam larutan asam	= [H ⁺] > [OH ⁻]
Dalam larutan basa	= [H ⁺] < [OH ⁻]

C. KEKUATAN ASAM DAN BASA

1. Kekuatan Asam

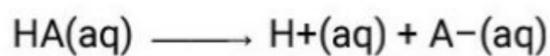
Kekuatan asam dipengaruhi oleh banyaknya ion-ion H⁺ yang dihasilkan oleh senyawa asam dalam larutannya. Berdasarkan banyak sedikitnya ion H⁺ yang dihasilkan, larutan asam dibedakan menjadi dua macam sebagai berikut.

2. Asam Kuat

Asam kuat yaitu senyawa asam yang dalam larutannya terion seluruhnya menjadi



ion-ionnya. Reaksi ionisasi asam kuat merupakan reaksi berkesudahan. Secara umum, ionisasi asam kuat dirumuskan sebagai berikut.



3

$[\text{H}^+] = x \cdot [\text{HA}]$

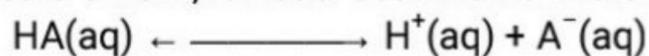
atau

$[\text{H}^+] = \text{valensi asam} \cdot M$

dengan: $x = \text{valensi asam}$
 $M = \text{konsentrasi asam}$

3. Asam Lemah

Asam lemah yaitu senyawa asam yang dalam larutannya hanya sedikit terionisasi menjadi ion-ionnya. Reaksi ionisasi asam lemah merupakan reaksi kesetimbangan. Secara umum, ionisasi asam lemah valensi satu dapat dirumuskan sebagai berikut.



Makin kuat asam maka reaksi kesetimbangan asam makin condong ke kanan, akibatnya K_a bertambah besar. Oleh karena itu, harga K_a merupakan ukuran kekuatan asam, makin besar K_a makin kuat asam. Berdasarkan persamaan di atas, karena pada asam lemah $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, maka persamaan di atas dapat diubah menjadi:

$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$
 $[\text{H}^+]^2 = K_a \cdot [\text{HA}]$

$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}]}$

dengan $K_a = \text{tetapan ionisasi asam}$

$[\text{H}^+] = [\text{HA}] \cdot \alpha$

a. Kekuatan Basa

4. Kekuatan basa dipengaruhi oleh banyaknya ion - ion OH^- yang dihasilkan oleh senyawa basa dalam larutannya.
5. Berdasarkan banyak sedikitnya ion OH^- yang dihasilkan, larutan basa juga dibedakan menjadi dua macam sebagai berikut.

1. Basa Kuat

- 1) Basa kuat yaitu senyawa basa yang dalam larutannya terion seluruhnya menjadi ion-ionnya. Reaksi ionisasi basa kuat merupakan reaksi berkesudahan.
- 2) Secara umum, ionisasi basa kuat dirumuskan sebagai berikut.

$$\text{M(OH)}_x(\text{aq}) \longrightarrow \text{M}^{x+}(\text{aq}) + x \text{OH}^-(\text{aq})$$

$$[\text{OH}^-] = x \cdot [\text{M}(\text{OH})_x]$$

atau

$$[\text{OH}^-] = \text{valensi basa} \cdot M$$

dengan: $x = \text{valensi basa}$
 $M = \text{konsentrasi basa}$

4

2. Basa Lemah

- 1) Basa lemah yaitu senyawa basa yang dalam larutannya hanya sedikit terionisasi menjadi ion-ionnya.
- 2) Reaksi ionisasi basa lemah juga merupakan reaksi kesetimbangan.
- 3) Secara umum, ionisasi basa lemah valensi satu dapat dirumuskan sebagai berikut.



$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{M}(\text{OH})]}$$

- 4) Makin kuat basa maka reaksi kesetimbangan basa makin condong ke kanan, akibatnya K_b bertambah besar.
- 5) Oleh karena itu, harga K_b merupakan ukuran kekuatan basa, makin besar K_b makin kuat basa.
- 6) Berdasarkan persamaan di atas, karena pada basa lemah $[\text{M}^+] = [\text{OH}^-]$, maka persamaan di atas dapat diubah menjadi:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{M}(\text{OH})]}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \cdot [\text{M}(\text{OH})]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot [\text{M}(\text{OH})]}$$

dengan $K_b = \text{tetapan ionisasi basa}$

$$[\text{OH}^-] = [\text{M}(\text{OH})] \cdot \alpha$$

D. DERAJAT KEASAMAN (Ph)

a. Konsep pH

Untuk menyatakan tingkat atau derajat keasaman suatu larutan, pada tahun 1910, seorang ahli dari Denmark, Soren Lautiz Sorensen memperkenalkan suatu bilangan yang sederhana. Bilangan ini diperoleh dari hasil logaritma konsentrasi H^+ .

- Bilangan ini kita kenal dengan skala pH. Harga pH berkisar antara 1 – 14 dan ditulis:

$pH = -\log [H^+]$

Analog dengan di atas, maka:

$pOH = -\log [OH^-]$

Sedangkan hubungan antara pH dan pOH adalah:

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

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

$pK_w = pH + pOH$

Pada suhu 25 °C, $pK_w = pH + pOH = 14$.

5

- Dari uraian di atas dapat kita simpulkan bahwa:
 - a) Larutan bersifat netral jika $[H^+] = [OH^-]$ atau $pH = pOH = 7$.
 - b) Larutan bersifat asam jika $[H^+] > [OH^-]$ atau $pH < 7$.
 - c) Larutan bersifat basa jika $[H^+] < [OH^-]$ atau $pH > 7$.
- Karena pH dan konsentrasi ion H^+ dihubungkan dengan tanda negatif, maka makin besar konsentrasi ion H^+ makin kecil pH , dan karena bilangan dasar logaritma adalah 10, maka larutan yang nilai pH -nya berbeda sebesar n mempunyai perbedaan ion H^+ sebesar 10^n .
- Perhatikan contoh di bawah ini.
 - Jika konsentrasi ion $H^+ = 0,01$ M, maka $pH = -\log 0,01 = 2$.
 - Jika konsentrasi ion $H^+ = 0,001$ M (10 kali lebih kecil) maka $pH = -\log 0,001 = 3$ (naik 1 satuan).
- Jadi dapat disimpulkan:
 - Makin besar konsentrasi ion H^+ makin kecil pH .
 - Larutan dengan $pH = 1$ adalah 10 kali lebih asam dari pada larutan dengan $pH = 2$.

b. Pengukuran pH

Untuk menentukan pH suatu larutan dapat dilakukan dengan beberapa cara, antara lain sebagai berikut.

E. MENGGUNAKAN BEBERAPA INDIKATOR

- Indikator adalah asam organik lemah atau basa organik lemah yang dapat berubah warna pada rentang harga pH tertentu (James E. Brady, 1990).
- Harga pH suatu larutan dapat diperkirakan dengan menggunakan trayek pH indikator.
- Indikator memiliki trayek perubahan warna yang berbeda-beda.
- Dengan demikian dari uji larutan dengan beberapa indikator akan diperoleh

daerah irisan pH larutan.

- Contoh, suatu larutan dengan brom timol biru (6,0– 7,6) berwarna biru dan dengan fenolftalein (8,3–10,0) tidak berwarna, maka pH larutan itu adalah 7,6–8,3.
- Hal ini disebabkan jika brom timol biru berwarna biru, berarti pH larutan lebih besar dari 7,6 dan jika dengan fenolftalein tidak berwarna, berarti pH larutan kurang dari 8,3.

F. CIRI DAN SIFAT ASAM DAN BASA

1. Asam

a. Ciri-Ciri Asam

Kata asam (acid) berasal dari bahasa Latin *acidus* yang berarti mempunyai rasa asam. Salah satu definisi asam adalah zat yang jika dilarutkan di dalam air akan menghasilkan ion hidrogen (H^+). Secara umum asam memiliki ciri-ciri sebagai berikut:

1. Rasa masam jika dicicipi (jangan menguji asam kuat dengan mencicipinya).
2. Derajat keasaman lebih kecil dari 7 ($pH < 7$).
3. Terasa menyengat jika disentuh, terutama asam kuat.
4. Reaksi dengan logam bersifat korosif (menyebabkan karat, dapat pula merusak jaringan kulit/iritasi dan melubangi benda yang terbuat dari kayu atau kertas jika konsentrasinya tinggi).
5. Merupakan larutan elektrolit sehingga dapat menghantarkan arus listrik.

6

b. Sifat Asam

1. Mempunyai rasa asam.
2. Mengubah lakmus biru menjadi merah.
3. Bersifat korosif, dapat melarutkan berbagai logam.
4. Dapat melarutkan batu kapur menghasilkan gas karbon dioksida.

c. Hujan Asam

Air hujan yang pH-nya kurang dari 5,6 disebut hujan asam. Hujan asam terjadi karena udara tercemar oleh oksida-oksida yang bersifat asam khususnya oksida belerang (SO_2) dan (SO_3), oksida nitrogen (NO_2) oksida belerang berasal dari bahan pembakaran fosil, dan oksida nitrogen berasal dari asap kendaraan bermotor dan asap industri.

Kerugian yang dapat ditimbulkan oleh hujan asam adalah :

- Merusak tumbuhan, karena hujan asam dapat mengubah pH tanah.
- Mengurangi kesuburan tanah, karena air hujan asam dapat membilas unsure hara dalam tanah.
- Mematikan biota air, karena air hujan asam dapat mengubah pH air.
- Merusak bangunan, khususnya yang terbuat dari logam dan batu pualam.

2. Basa



a. Ciri-ciri Basa

Basa (alkali) berasal dari bahasa Arab yang berarti abu. Salah satu definisi basa adalah zat yang jika dilarutkan di dalam air akan menghasilkan ion hidroksida (OH^-). Secara umum basa memiliki ciri-ciri sebagai berikut:

- 1) Rasa pahit jika dicicipi
- 2) Dalam keadaan murni umumnya berupa kristal padat
- 3) Tingkat keasaman lebih besar dari 7 ($\text{pH} > 7$)
- 4) Terasa licin di kulit (jangan menguji basa kuat dengan menyentuhnya)
- 5) Memiliki sifat kaustik yaitu merusak kulit jika kadar basanya tinggi
- 6) Dapat mengemulsi minyak
- 7) Merupakan elektrolit, larutannya dapat menghantarkan arus listrik

b. Sifat Basa

Beberapa sifat basa sebagai berikut :

- 1) Rasanya pahit
- 2) Mengubah lakmus merah menjadi biru
- 3) Bereaksi dengan lemak membentuk sabun.
- 4) Menetralkan sifat asam
- 5) Bersifat korosif, khususnya basa kuat.

c. Basa dalam kehidupan sehari-hari

- 1) soda api (natrium hidroksida, NaOH), berfungsi untuk :
 - Melarutkan lemak dan minyak
 - Membersihkan oven
 - menghancurkan selulose
- 2) Kalsium hidroksida atau kapur (Ca(OH))
- 3) Amonia (larutan NH_3) digunakan sebagai pembersih kaca.

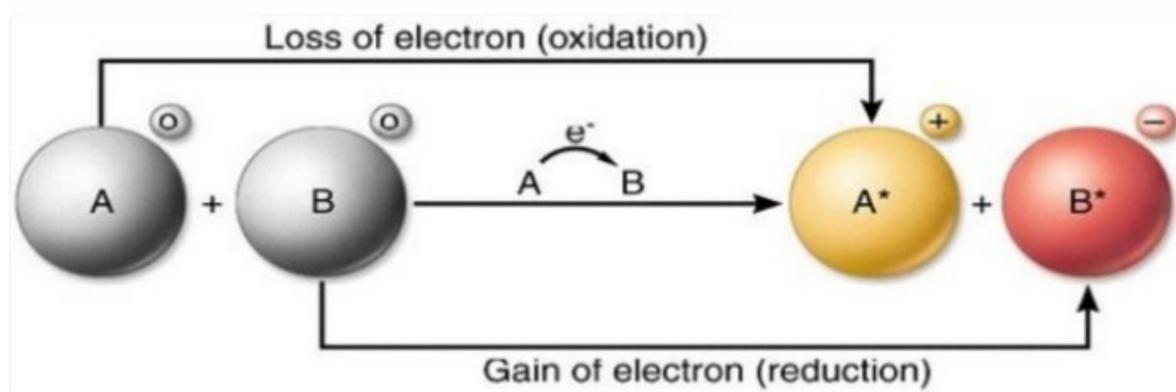
7

BAB II

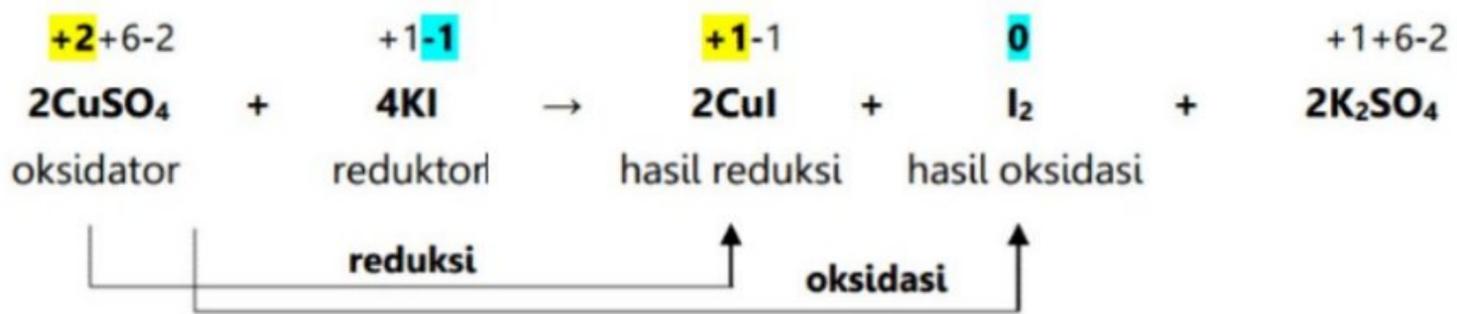
REDOKS

Reaksi redoks adalah reaksi kimia yang menyebabkan adanya perubahan bilangan oksidasi pada suatu unsur, maupun molekul.

Dalam kehidupan sehari-hari seringkali terjadi reaksi redoks. Diantaranya adalah besi yang berkarat, sayuran yang membusuk. Berikut penjelasan lengkap mengenai reaksi redoks:



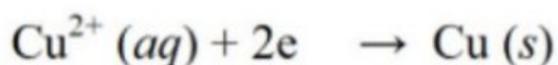
A. PENGERTIAN REAKSI REDOKS



Reaksi redoks adalah reaksi kimia yang menyebabkan adanya perubahan bilangan oksidasi pada suatu unsur, maupun molekul. Selain ditandai dengan perubahan bilangan oksidasi, Reaksi ini juga ditandai dengan penambahan atau pengurangan oksigen dalam suatu molekul. Reaksi redoks terjadi akibat adanya reaksi reduksi dan oksidasi

B. REAKSI REDUKSI

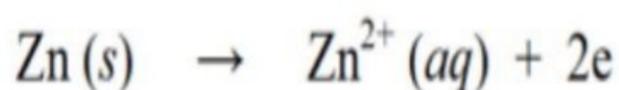
Reaksi reduksi adalah reaksi yang terjadi penurunan bilangan oksidasi melalui penangkapan elektron atau pelepasan oksigen pada suatu molekul, atom, maupun ion. Contoh reaksi reduksi:



C. REAKSI OKSIDASI

Reaksi oksidasi adalah reaksi yang terjadi peningkatan bilangan oksidasi melalui pelepasan elektron atau penambahan oksigen pada suatu molekul, atom, maupun ion. Contohnya:

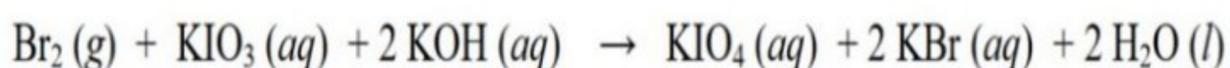
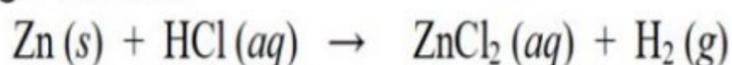
8



Dalam reaksi redoks, reaksi reduksi dan oksidasi diatas kemudian digabungkan sehingga secara simultan menjadi kesatuan reaksi redoks :



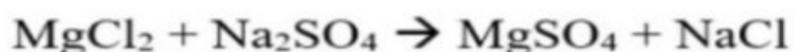
Selain contoh reaksi redoks diatas, contoh-contoh reaksi redoks yang lain adalah sebagai berikut:



D. REAKSI NONREDOKS

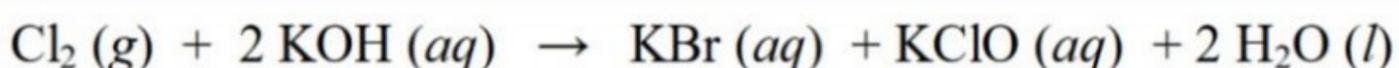
Merupakan reaksi yang tidak melibatkan reaksi oksidasi dan reduksi. Tidak terjadi penambahan maupun pengurangan bilangan oksidasi dari sistem.

Contoh:



E. REAKSI AUTOREDOKS

Dalam reaksi redok dikenal reaksi autoreduksi atau bisa disebut pula reaksi disproporsionasi, yaitu merupakan reaksi dimana suatu zat dapat mengalami reaksi reduksi dan oksidasi. Contohnya:



Pada reaksi diatas, Cl₂ mengalami reduksi menjadi KCl dimana penurunn bilangan oksidasi Cl (0) menjadi Cl(-1). Selain mengalami reduksi, Cl₂ juga mengalami reaksi oksidasi, yaitu penambahan bilangan biloks. Cl₂ beroksidasi dari bilangan oksidasi Cl (0) menjadi Cl (+1).

BAB III PENGENDAPAN

A. PENGERTIAN REAKSI PENGENDAPAN

Reaksi pengendapan adalah pembentukan zat padat yang terpisah dari suatu larutan sehingga akan terbentuk fasa yang berbeda dengan larutan. Hal itu dapat terjadi baik dengan mengubah yang sudah ada menjadi bentuk yang tidak larut atau dengan mengubah komposisi pelarut untuk mengurangi kelarutan zat terlarut di dalamnya. Kebalikan dari proses pengendapan ini adalah proses pelarutan dimana suatu zat padat akan larut menjadi bentuk cair yang homogen.

Larutan merupakan suatu zat berbentuk liquid yang terdiri dari pelarut dan zat terlarut. Pelarut merupakan zat berbentuk liquid yang berperan untuk melarutkan zat terlarut sehingga pada umumnya pelarut memiliki jumlah yang lebih besar



dibandingkan zat terlarut. Sedangkan zat terlarut sesuai namanya adalah zat yang dilarutkan dalam suatu pelarut. Zat terlarut dapat berupa zat padat, gas, atau liquid karena ketika sudah terlarut akan berubah menjadi fasa liquid yang homogen dengan pelarutnya.

Salah satu peristiwa yang hampir sama dengan pengendapan adalah kristalisasi. Kedua hal ini memang mirip, namun secara kimia kedua peristiwa ini adalah hal yang sepenuhnya berbeda. Kristalisasi akan menghasilkan zat padat dengan struktur kristal yang bentuknya teratur dan berulang sehingga menghasilkan material yang indah, sedangkan pengendapan hanya akan menghasilkan material padat yang bukan berupa kristal.

B. FAKTOR PENGARUH REAKSI PENGENDAPAN

Reaksi pengendapan dapat terjadi ketika dua larutan dicampur sehingga menghasilkan produk yang tidak larut dalam pelarutnya. Namun tidak semua senyawa ionik dapat bereaksi membentuk endapan. Endapan juga dapat terbentuk pada kondisi tertentu seperti suhu dan pH yang akan menentukan apakah reaksi pengendapan akan terjadi atau tidak.

Secara umum, meningkatnya suhu larutan juga akan meningkatkan kelarutan senyawa ionik sehingga akan menurunkan kemungkinan terbentuknya endapan. Selain kedua faktor tersebut, konsentrasi reaktan juga berperan penting dalam terjadinya reaksi pengendapan tersebut.

Kelarutan adalah faktor yang berperan penting dalam peristiwa pengendapan. Kelarutan merupakan suatu kemampuan dari zat padat, liquid maupun gas untuk terlarut dalam suatu pelarut untuk menghasilkan suatu larutan.

Kelarutan dari suatu zat pada dasarnya bergantung dari jenis pelarut yang digunakan. Semakin tinggi nilai kelarutan suatu zat pada jenis pelarut tertentu, maka zat tersebut akan semakin mudah terlarut dalam pelarut tersebut.

C. FAKTOR YANG MEMPENGARUHI KELARUTAN

Sedangkan untuk faktor yang menjadi pengaruh dalam kelarutan dalam reaksi pengendapan dalam ilmu kimia, antara lain sebagai berikut;

1. Suhu

Kelarutan suatu zat terlarut sangat bergantung dari suhu sistem tersebut. Untuk kebanyakan zat padat yang dilarutkan dalam air, kelarutan akan naik seiring dengan kenaikan suhu.

10

Dengan molekul air yang dipanaskan, maka pelarut air tersebut akan mengalami pergerakan partikel yang lebih cepat sehingga proses larutnya zat terlarut juga akan menjadi lebih cepat. Sebaliknya, pada suhu rendah suatu zat padat terlarut dapat mengalami pengendapan menghasilkan endapan zat padat tersebut.

2. Tekanan

Tekanan juga memiliki pengaruh penting dalam proses pelarutan terutama dalam gas terlarut. Semakin besar tekanan yang dialami suatu sistem maka tingkat kelarutan suatu zat gas juga akan semakin tinggi.

3. Polaritas

Polaritas merupakan sifat dasar yang dimiliki oleh setiap senyawa kimia. Kita telah mengenal istilah "*like dissolve like*" dimana zat yang memiliki kepolaran sama



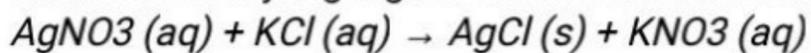
maka cenderung akan saling melarutkan sedangkan zat dengan kepolaran berbeda cenderung berpisah dan tidak bercampur.

Hal ini juga digunakan dalam kelarutan dimana ketika suatu pelarut bersifat polar, maka ketika satu zat padat yang bersifat polar dimasukkan maka dapat mengalami proses pelarutan dan sebaliknya ketika zat padat bersifat non polar maka zat tersebut tidak akan larut dalam pelarut.

D. CONTOH REAKSI PENGENDAPAN

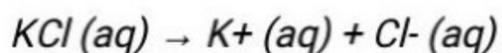
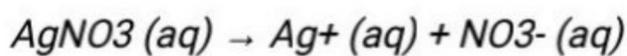
Reaksi pengendapan dapat terjadi pada larutan berair ketika dua ion saling berikatan untuk membentuk suatu garam yang tidak larut dalam pelarut yang akan dikenal sebagai endapan.

Reaksi pengendapan juga dapat dihasilkan dari pencampuran dua larutan garam yang berbeda sehingga akan menghasilkan reaksi penggantian kation dan anion dari kedua reaktan yang digunakan membentuk suatu garam dengan kelarutan berbeda.



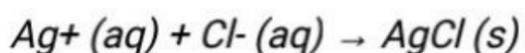
Reaksi antara larutan perak nitrat (AgNO_3) dengan larutan kalium klorida (KCl) merupakan salah satu contoh reaksi pengendapan yang banyak digunakan dalam skala laboratorium. Kedua larutan tersebut merupakan larutan berair atau menggunakan pelarut air.

Dalam bentuk larutan berair, ion-ion dalam larutan tersebut akan terdisosiasi dalam air menghasilkan anion dan kationnya.



Ketika kedua larutan itu dicampurkan maka akan terjadi reaksi pertukaran kation dan anion dimana ion Ag^+ dari perak nitrat akan berikatan dengan ion Cl^- dari kalium klorida menghasilkan senyawa baru AgCl sedangkan ion K^+ akan berikatan dengan ion NO_3^- menghasilkan KNO_3 .

Senyawa AgCl memiliki fasa solid yang tidak larut dalam air atau memiliki kelarutan yang sangat rendah pada suhu tertentu sehingga senyawa AgCl akan mengendap dan menghasilkan padatan di bagian bawah larutan. Pembentukan perak klorida secara individual dapat dituliskan sebagai berikut.



E. KEGUNAAN REAKSI PENGENDAPAN

Reaksi pengendapan banyak digunakan dalam bidang kimia analitik untuk mengidentifikasi keberadaan kation dan anion sebagai bagian dari garam dalam analisa kuantitatif.

Keberadaan garam kation atau anion tertentu dapat diketahui dengan menggunakan agen pengendap sehingga menghasilkan endapan jika hasilnya positif dan endapan yang dihasilkan pun akan memiliki warna tertentu yang khas untuk setiap jenis anion atau kation.

Teknik analisis ini banyak digunakan untuk mendeteksi keberadaan logam berat dalam limbah cair atau dalam perairan tertentu. Selain itu, pengendapan juga digunakan

dalam desalinasi air laut atau untuk menghilangkan garam dari air, untuk mengisolasi produk tertentu dan juga digunakan dalam pembuatan pigmen warna.

Contoh aplikasi reaksi pengendapan ini adalah untuk menghilangkan ion logam berat dalam suatu larutan berair. Sebagai contoh ion perak yang berada dalam bentuk larutan garam yang larut dalam air seperti perak nitrat dapat diendapkan dengan menggunakan agen pengendap yang mengandung ion klorida seperti natrium klorida ataupun kalium klorida.

Demikian pula ion logam barium juga dapat diendapkan oleh ion sulfat, lalu kalsium yang dapat diendapkan oleh oksalat. Reaksi pengendapan ini terjadi secara spesifik dan selektif sehingga memudahkan kita dalam penggunaannya.

Namun beberapa jenis ion dapat mengalami pengendapan dengan bantuan suhu sehingga terkadang juga dibutuhkan pengaturan tertentu dalam suhu sistem sehingga memungkinkan garam hasil reaksi untuk mengendap.

Setelah terjadinya reaksi pengendapan, maka definisi ion logam berat tersebut dapat dihilangkan melalui berbagai metode yaitu filtrasi, sentrifugasi, atau dekantasi. Metode filtrasi merupakan teknik penyaringan menggunakan suatu media saring sehingga zat padat atau endapan hasil reaksi akan tertinggal dalam media penyaring dan terpisah dari larutannya.

Metode sentrifugasi adalah pemisahan dua fasa dengan melakukan pemutaran dengan cepat sehingga endapan padat yang memiliki massa jenis lebih besar dari larutan akan bergerak dengan cepat ke bagian dasar wadah ketika pemutaran sehingga akan terpisah dari larutannya.

Sedangkan untuk metode dekantasi merupakan pemisahan secara sederhana untuk memisahkan fasa padat dengan fasa larutan. Metode dekantasi ini merupakan metode yang paling ekonomis dalam pemisahan hasil endapan.

BAB IV

ION KOMPLEKS

A. PENGERTIAN

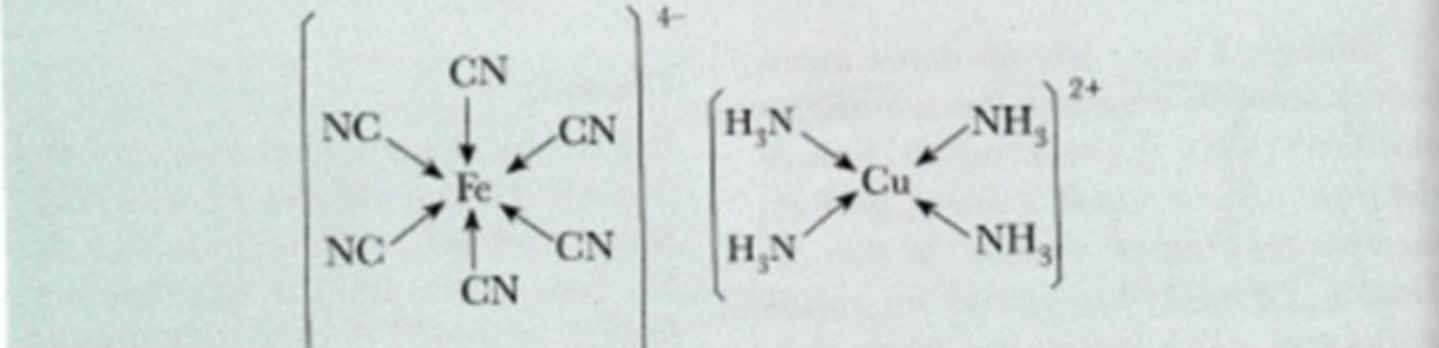
Ion kompleks adalah ion yang terbentuk dari suatu kation tunggal (biasanya ion

logam transisi yang terkait langsung pada beberapa anion atau molekul netral. Ion kompleks terdiri dari ion atau atom pusat dan ligan-ligan.

Contoh:

Contoh:

Ion kompleks $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ terdiri dari ion Fe^{2+} yang terikat pada 6 ion CN^- , sedangkan ion kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ terdiri dari ion Cu^{2+} yang terikat pada 4 molekul NH_3 . Perhatikan strukturnya berikut ini.



1. Ligan

Ligan adalah sebuah ion atau molekul netral yang mampu mengikat secara koordinasi atom atau ion logam pusat dalam senyawa kompleks. Menurut teori ikatan valensi, ikatan antara ion pusat dengan ligan adalah ikatan kovalen koordinat dengan ligan sebagai penyumbang elektron, sedangkan ion pusat menyiapkan orbitasi kosong. Jadi, ligan haruslah mempunyai pasangan elektron bebas. Ligan yang menyumbangkan dua pasang elektron (mempunyai satu atom donor) disebut ligan unidentat, yang menyumbangkan dua pasang elektron (mempunyai dua atom donor) disebut bidentat, dan yang menyumbang lebih dari dua pasang elektron disebut polidentat.

2. Bilangan Koordinasi

Jumlah ligan sederhana atau jumlah ikatan koordinasi yang dibentuk oleh satu ion pusat disebut bilangan koordinasi ion pusat itu. Contoh:

Bilangan koordinasi 2: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

Bilangan koordinasi 4: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, dan PtCl_4^{2-}

Bilangan koordinasi 6: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$, dan PtCl_6^{2-}

Muatan Ion Kompleks Muatan ion kompleks sama dengan jumlah muatan ion pusat dengan ligan-ligannya.

Contoh:

Contoh 1:

Ion kompleks yang terdiri dari ion pusat Cr^{3+} , dua ligan Cl^- , dan empat ligan H_2O mempunyai muatan = $(+3) + 2(-1) + 4(0) = +1$. Rumus ion kompleks itu adalah $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

Rumus senyawa koordinasi	Kation	Anion	Ion pusat	Ligan	Nama senyawa koordinasi
[Ag(NH ₃) ₂]Cl	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Cl ⁻	Ag ⁺	NH ₃	diaminperak(I) klorida
K[Ag(CN) ₂]	K ⁺	Ag(CN) ₂ ⁻	Ag ⁺	CN ⁻	kalium disianoargentat(I)
[Zn(NH ₃) ₄]SO ₄	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	SO ₄ ²⁻	Zn ²⁺	NH ₃	tetraminzink(II) sulfat
K ₂ [Zn(CN) ₄]	K ⁺	Zn(CN) ₄ ²⁻	Zn ²⁺	CN ⁻	kalium tetrasianozinkat(II)
K ₃ [Fe(CN) ₆]	K ⁺	Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe ³⁺	CN ⁻	kalium heksasianoferat(III)
K[Al(H ₂ O) ₂ (OH) ₄]	K ⁺	Al(H ₂ O) ₂ (OH) ₄ ⁻	Al ³⁺	H ₂ O dan OH ⁻	kalium diakuatetrahidrokso aluminat(III)

BAB V

DIAZOTASI

A. PENGERTIAN

Nitrimetri merupakan cara analisa volumetri yang berdasarkan pada reaksi pembentukan garam diazonium. Garam diazonium itu terbentuk dari hasil reaksi antara senyawa yang mengandung gugus amin aromatis bebas, pada suhu di bawah 15°C dalam senyawa asam. Titrasi diazotasi berdasarkan pada pembentukan garam diazonium dari gugus amin aromatis bebas yang direaksikan dengan asam nitrit, dimana asam nitrit ini diperoleh dengan cara mereaksikan natrium nitrit dengan suatu asam (Harmita, 2006)

Senyawa-senyawa yang dapat ditentukan dengan metode nitrimetri antara lain golongan sulfonamida seperti sulfamerazin, sulfadiazin dan sulfanilamid. Senyawa-senyawa ini dalam dunia farmasi sangat bermanfaat seperti sulfanilamid sangat berguna sebagai obat antimikroba. Selain senyawa-senyawa tersebut, pemanis buatan seperti natrium siklamat bisa ditetapkan kadarnya menggunakan metode nitrimetri. Melihat kegunaannya maka nitrimetri merupakan salah satu metode analisis yang diperlukan untuk menganalisis senyawa-senyawa tersebut.

Oleh karena itu disusun makalah tentang nitrimetri ini untuk mengetahui teori titrasi nitrimetri/diazotasi, prinsip reaksi nitrimetri, indikator nitrimetri, dan aplikasi analisis nitrimetri/diazotasi dalam analisis obat.

B. TEORI REAKSI NITRIMETRI/DIAZOTASI

Salah satu metode yang termasuk dalam titrasi redoks adalah diazotasi (nitritometri). Titrasi diazotasi berdasarkan pada pembentukan garam diazonium dari gugus amin aromatis bebas yang direaksikan dengan asam nitrit, dimana asam nitrit ini diperoleh dengan cara mereaksikan natrium nitrit dengan suatu asam.

Titrasi diazotasi sangat sederhana dan sangat berguna untuk menetapkan kadar senyawa-senyawa antibiotik sulfonamida dan juga senyawa-senyawa anestesika lokal golongan asam amino benzoat (Gandjar dan Rohman, 2007).

Metode titrasi diazotasi disebut juga dengan nitrimetri yakni metode penetapan kadar secara kuantitatif dengan menggunakan larutan baku natrium nitrit. Metode ini didasarkan pada reaksi diazotasi yakni reaksi antara amina aromatik primer dengan asam nitrit dalam suasana asam membentuk garam diazonium (Gandjar dan Rohman, 2007).

Titration nitrimetri merupakan titration yang dipergunakan dalam analisa senyawa-senyawa organik, khususnya untuk persenyawaan amina primer. Penetapan kuantitas zat didasari oleh reaksi antara fenil amina primer (aromatik) dengan natrium nitrit dalam suasana asam yang membentuk garam diazonium dan dikenal sebagai reaksi diazotasi. Untuk membuat suasana asam umumnya digunakan asam klorida.

Titration diazotasi ini sangat sederhana dan sangat berguna untuk menetapkan kadar-kadar senyawa antibiotik sulfonamide dan juga senyawa-senyawa anestetika lokal golongan asam amina benzoate. Metode titration diazotasi disebut juga nitrimetri, yaitu metode penetapan kadar secara kuantitatif dengan menggunakan larutan baku NaNO_2 .

15

Metode ini didasarkan pada reaksi diazotasi yakni reaksi antara amina aromatik primer dengan asam nitrit dalam suasana asam membentuk garam. Titik akhir titration diazotasi tercapai apabila pada penggoresan larutan yang dititration pada pasta kanji iodide atau kertas kanji iodide akan terbentuk warna hijau tosca atau biru (Wunas, 1968).

Dalam nitrimetri, berat ekuivalen suatu senyawa sama dengan berat molekulnya karena 1 mol senyawa bereaksi dengan 1 mol asam nitrit dan menghasilkan 1 mol garam diazonium. Dengan alasan ini pula, untuk nitrimetri, konsentrasi larutan baku sering dinyatakan dengan molaritas (M) karena molaritasnya sama dengan normalitasnya (Gandjar dan Rohman, 2007).

Hal-hal yang perlu diperhatikan dalam titration nitrimetri adalah :

1) Suhu

Pada saat melakukan titration, suhu harus berada antara $5-15^\circ \text{C}$, walaupun sebenarnya pembentukan garam diazonium berlangsung pada suhu yang lebih rendah yaitu $0-5^\circ \text{C}$. Pada temperatur $5-15^\circ \text{C}$ digunakan KBr sebagai stabilisator. Titration tidak dapat dilakukan pada suhu tinggi karena :

- HNO_2 yang terbentuk akan menguap pada suhu tinggi
- Garam diazonium yang terbentuk akan terurai menjadi fenol

2) Keasaman

Titration ini berlangsung pada $\text{pH} \pm 2$ hal ini dibutuhkan untuk :

- Mengubah NaNO_2 menjadi HNO_2
- Pembentukan garam diazonium

3) Kecepatan Reaksi

Reaksi diazotasi berlangsung lambat sekali, sehingga agar reaksi sempurna maka titration harus dilakukan perlahan-lahan dan dengan pengocokan yang kuat. Frekuensi tetesan pada awal titration kira-kira 1 ml/menit, lalu menjelang titik akhir menjadi 2 ml/menit. Karena asam nitrit terbentuk pada suasana asam, penambahan KBr pada titration nitrimetri diperlukan sebagai :



- a. Katalisator, yaitu untuk mempercepat reaksi, karena KBr dapat mengikat NO_2 membentuk nitrosobromid, yang akan meniadakan reaksi tautomerisasi dari bentuk keto dan langsung membentuk enol.
- b. Stabilisator, yaitu untuk mengikat NO_2 agar asam nitrit tidak terurai atau menguap.

C. JENIS-JENIS REAKSI NITRIMETRI

Jenis titrasi diazotasi cukup sederhana untuk dilakukan dan sangat berguna untuk analisis antibiotik sulfonamide dan anestetik lokal turunan asam benzoat. Titrasi dilakukan dengan menggunakan natrium nitrit yang diasamkan, menyebabkan fungsi amin aromatik primer diubah menjadi garam diazonium, seperti pada reaksi sulfasetamina dengan asam nitrit (Watson, 2010).

Jenis – jenis reaksi nitrimetri meliputi:

1. Reaksi diazotasi antara sulfanilamide (mengandung gugus amin aromatis primer) dengan asam nitrit (Gandjar dan Rohman, 2007).
2. Reaksi diazotasi pada analisis suksinil sulfatiazol (Gandjar dan Rohman, 2007).

Pada penetapan kadar senyawa yang mempunyai gugus aromatic yang terikat dengan gugus lain seperti suksinil sulfatiazol harus dihidrolisis lebih dahulu sehingga diperoleh gugus amin aromatis bebas untuk selanjutnya bereaksi dengan natrium nitrit dalam suasana asam membentuk garam diazonium. Senyawa-senyawa yang mempunyai gugus nitro aromatis seperti kloramfenikol (Gandjar dan Rohman, 2007).

3. Reaksi diazotasi pada analisis kloramfenikol (Gandjar dan Rohman, 2007).

16

Kloranfenikol yang mempunyai gugus nitro atomatis direduksi terlebih dahulu dengan Zn/HCl untuk menghasilkan senyawa amin aromatis primer yang bebas yang selanjutnya bereaksi dengan asam nitrit untuk membentuk garam diazonium.

D. PRINSIP REAKSI NITRIMETRI

Prinsip titrasi nitrimetri adalah reaksi diazotasi, yaitu :

1. Pembentukan garam diazonium dari gugus amin aromatik primer (amin aromatik sekunder dan gugus nitro aromatik). Contoh zat yang memiliki gugus amin aromatik primer adalah benzokain. Contoh zat yang memiliki gugus amin aromatis sekunder adalah parasetamol dan fenasetin. Contoh zat yang memiliki gugus nitroaromatik adalah kloramfenikol.
2. Pembentukan senyawa nitrosamine dari amin alifatik sekunder. Contoh zat yang mempunyai gugus amin alifatis adalah Na siklamat.
3. Pembentukan senyawa azo dari gugus hidrazida. Contoh zat yang memiliki gugus hidrazida adalah INH.
4. Pemasukkan gugus nitro yang jarang terjadi karena sulitnya titrasi dengan menggunakan asam nitrit dalam suasana asam.

Reaksi diazotasi tidak stabil dalam suhu kamar, karena garam diazonium yang terbentuk



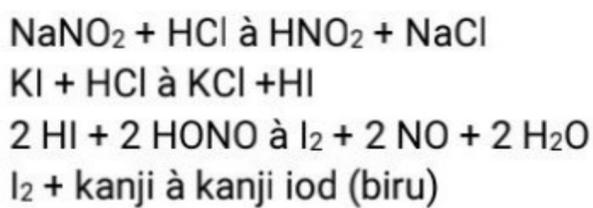
mudah terdegradasi membentuk senyawa fenol dan gas nitrogen. Sehingga reaksi dilakukan pada suhu dibawah 15°C. Untuk mendapatkan suhu dibawah 15°C dapat dilakukan dengan merendam erlenmeyer yang berisi sampel dalam bejana berisi batu es.

E. INDIKATOR

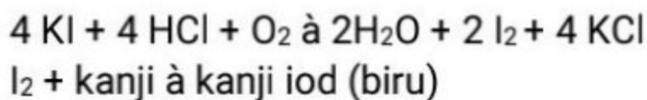
Pada titrasi diazotasi, penentuan titik akhir titrasi dapat menggunakan indikator luar, indikator dalam, dan secara potensiometri (Gandjar dan Rohman, 2007).

1. Indikator Luar

Indikator luar yang digunakan adalah pasta kanji-iodida atau dapat pula menggunakan kertas kanji-iodida. Ketika larutan digoreskan pada pasta atau kertas, adanya kelebihan asam nitrit akan mengoksidasi iodide menjadi iodium dan dengan adanya kanji atau amilum akan menghasilkan warna biru segera. Indikator kanji-iodida ini peka terhadap kelebihan 0,05 – 0,10 ml natrium nitrit dalam 200 ml larutan. Reaksi yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut:



Titik akhir titrasi tercapai apabila pada penggoresan larutan yang dititrasi pada pasta kanji-iodida atau kertas kanji-iodida akan terbentuk warna biru juga terbentuk beberapa saat setelah dibiarkan di udara. Hal ini disebabkan karena oksidasi iodida oleh udara (O₂) menurut reaksi (Gandjar dan Rohman, 2007):



Untuk meyakinkan apakah benar-benar sudah terjadi titik akhir titrasi, maka pengujian seperti di atas dilakukan lagi setelah dua menit (Gandjar dan Rohman, 2007). Dengan indikator luar, dengan pasta kanji-KI mempunyai kelebihan dan kekurangan yaitu sebagai berikut :

17

Kelebihan :

- Untuk beberapa zat lebih tepat dipakai karena perubahan warna lebih jelas.

Kekurangan :

- Cara kerja tidak praktis
- Terlalu sering menguap menyebabkan adanya kemungkinan zat terbuang.
- Titrasi harus dilakukan pada suhu dibawah 15⁰ C
- Harus diketahui jumlah volume titran yang dibutuhkan. Bila tidak, titrasi akan berlangsung sangat lama yang berarti makin banyak larutan yang dititrasi hilang (karena digoreskan pada pasta kanji iodida untuk mengetahui titik akhir titrasi).

2. Indikator Dalam

Indikator dalam terdiri atas campuran tropeolin OO dan metilen biru. Tropoelin OO



merupakan indikator asam-basa yang berwarna merah dalam suasana asam dan berwarna kuning bila dioksidasi oleh adanya kelebihan asam nitrit, sedangkan metilen biru sebagai pengkontras warna sehingga pada titik akhir titrasi akan terjadi perubahan dari ungu menjadi biru sampai hijau tergantung senyawa yang dititrasi (Gandjar dan Rohman, 2007).

Pada pemakaian Indikator dalam ini ternyata mempunyai kelebihan yaitu sebagai berikut :

- a. Cara kerja cepat dan praktis
- b. Dapat dilakukan pada suhu kamar.

Pemakaian kedua indikator ini ternyata memiliki kekurangan. Pada indikator luar harus diketahui dulu perkiraan jumlah titran yang diperlukan, sebab kalau tidak tahu perkiraan jumlah titran yang dibutuhkan, maka akan sering melakukan pengujian apakah sudah tercapai titik akhir titrasi atau belum. Di samping itu, kalau sering melakukan pengujian, dikhawatirkan akan banyak larutan yang dititrasi (sampel) yang hilang pada saat pengujian titik akhir. Sementara itu pada pemakaian indikator dalam walaupun perlakuannya mudah tetapi sering kali untuk senyawa yang berbeda akan memberikan warna yang berbeda. Untuk mengatasi hal ini, maka akan digunakan metode pengamatan titik akhir secara potensiometri (Gandjar dan Rohman, 2007).

3. Secara Potensiometri

Metode yang baik untuk penetapan titik akhir nitrimetri adalah metode potensiometri dengan menggunakan electrode kolomelplatina yang dicelupkan ke dalam nitrat. Pada saat titik akhir titrasi (adanya kelebihan asam nitrit), akan terjadi perubahan arus yang sangat tajam sekitar +0,80 Volt sampai +0,90 Volt. Metode ini sangat cocok untuk sampel dalam bentuk sediaan sirup berwarna (Gandjar dan Rohman, 2007).

A. PENGERTIAN

Kimia analisa instrumen adalah cabang ilmu kimia yang berhubungan dengan identifikasi atau penentuan komposisi dengan bantuan instrumen (alat) khas; keuntungan analisis berlangsung cepat dengan sedikit pereaksi baik jenis maupun jumlahnya, dan kelemahannya bergantung pada ketelitian alat. Beberapa alasan perkembangan kimia analisa instrumen adalah:

- a. Banyak zat kimia yang tidak dapat ditentukan dengan cara kimia biasa (visual).
- b. Matriks sampel yang dianalisa sangat sulit.
- c. Sampel yang dianalisa kuantitasnya sangat kecil.
- d. Hasil analisa yang cepat.

B. INSTRUMEN KIMIA UV-VIS

Spektrofotometer sesuai dengan namanya adalah alat yang terdiri dari spectrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang di transmisikan atau yang di absorpsi.

Pada umumnya ada beberapa jenis spektrofotometri yang sering digunakan dalam analisis secara kimiawi, antara lain:

- a. Spektrofotometri Vis (visibel)
- b. Spektrofotometri UV (ultra violet)
- c. Spektrofotometer UV-VIS

Dan lain-lain tetapi yang akan dibahas dalam makalah ini adalah spektrofotometri UV-VIS, tetapi untuk lebih jelasnya akan dijelaskan terlebih dahulu secara singkat spektrofotometri di atas.

- Spektrofotometri Visibel

Pada spektrofotometri ini yang digunakan sebagai sumber sinar/energi adalah cahaya tampak (visible). Cahaya visible termasuk spektrum elektromagnetik yang dapat ditangkap oleh mata manusia. Panjang gelombang sinar tampak adalah 380 sampai 750 nm. Sehingga semua sinar yang dapat dilihat oleh kita, entah itu putih, merah, biru, hijau, apapun.. selama ia dapat dilihat oleh mata, maka sinar tersebut termasuk ke dalam sinar tampak(visible).

Sumber sinar tampak yang umumnya dipakai pada spektro visible adalah lampu *Tungsten*. Tungsten yang dikenal juga dengan nama *Wolfram* merupakan unsur kimia dengan simbol W dan no atom 74. Tungsten mempunyai titik didih yang tertinggi (3422 °C) dibanding logam lainnya. karena sifat inilah maka ia digunakan sebagai sumber lampu.

Sample yang dapat dianalisa dengan metode ini hanya sample yang memiliki warna. Hal ini menjadi kelemahan tersendiri dari metode spektrofotometri visible.

Oleh karena itu, untuk sample yang tidak memiliki warna harus terlebih dulu dibuat berwarna dengan menggunakan reagent spesifik yang akan menghasilkan senyawa berwarna. Reagent yang digunakan harus betul-betul spesifik hanya bereaksi dengan analat yang akan dianalisa. Selain itu juga produk senyawa berwarna yang dihasilkan stabil.



- Spektrofotometri UV

Berbeda dengan spektrofotometri visible, pada spektrofotometri UV berdasarkan interaksi sample dengan sinar UV. Sinar UV memiliki panjang gelombang 190-380 nm. Sebagai sumber sinar dapat digunakan lampu deuterium. Deuterium disebut juga heavy hidrogen. Dia merupakan isotop hidrogen yang stabil yang terdapat berlimpah di laut dan daratan. Inti atom deuterium mempunyai satu proton dan satu neutron, sementara hidrogen hanya memiliki satu proton dan tidak memiliki neutron. Nama deuterium diambil dari bahasa Yunani, *deuteros*, yang berarti 'dua', mengacu pada intinya yang memiliki dua partikel. Karena sinar UV tidak dapat dideteksi oleh mata kita, maka senyawa yang dapat menyerap sinar ini terkadang merupakan senyawa yang tidak memiliki warna. Bening dan transparan.

Oleh karena itu, sample tidak berwarna tidak perlu dibuat berwarna dengan penambahan reagent tertentu. Bahkan sample dapat langsung dianalisa meskipun tanpa preparasi. Namun perlu diingat, sample keruh tetap harus dibuat jernih dengan filtrasi atau centrifugasi. Prinsip dasar pada spektrofotometri adalah sample harus jernih dan larut sempurna. Tidak ada partikel koloid apalagi suspensi. Spektrofotometri UV memang lebih simple dan mudah dibanding spektrofotometri visible, terutama pada bagian preparasi sample. Namun harus hati-hati juga, karena banyak kemungkinan terjadi interferensi dari senyawa lain selain analat yang juga menyerap pada panjang gelombang UV. Hal ini berpotensi menimbulkan bias pada hasil analisa.

- Spektrofotometri UV-VIS

Spektrofotometri ini merupakan gabungan antara spektrofotometri UV dan Visible. Menggunakan dua buah sumber cahaya berbeda, sumber cahaya UV dan sumber cahaya visible. Meskipun untuk alat yang lebih canggih sudah menggunakan hanya satu sumber sinar sebagai sumber UV dan Vis, yaitu photodiode yang dilengkapi dengan monokromator. Untuk sistem spektrofotometri, UV-Vis paling banyak tersedia dan paling populer digunakan. Kemudahan metode ini adalah dapat digunakan baik untuk sample berwarna juga untuk sample tak berwarna. Spektroskopi ultraviolet-visible atau spektrofotometri ultraviolet-visible (UV-Vis atau UV / Vis) melibatkan *spektroskopi* dari *foton* dalam daerah UV-terlihat. Ini berarti menggunakan cahaya dalam terlihat dan berdekatan (dekat ultraviolet (UV) dan dekat dengan inframerah (NIR)) kisaran. Penyerapan dalam rentang yang terlihat secara langsung mempengaruhi warna bahan kimia yang terlibat. Di wilayah ini dari spektrum elektromagnetik, molekul mengalami transisi elektronik. Teknik ini melengkapi fluoresensi spektroskopi, di fluoresensi berkaitan dengan transisi dari ground state ke eksited state.

Penyerapan sinar uv dan sinar tampak oleh molekul, melalui 3 proses yaitu :

- a. Penyerapan oleh transisi electron ikatan dan electron anti ikatan.
- b. Penyerapan oleh transisi electron d dan f dari molekul kompleks
- c. Penyerapan oleh perpindahan muatan.

Interaksi antara energy cahaya dan molekul dapat digambarkan sbb :

$$E = h\nu$$

Dimana , E = energy (joule/second)



h = tetapan plank
 v = frekuensi foton

20

Penyerapan sinar uv-vis dibatasi pada sejumlah gugus fungsional/gugus kromofor (gugus dengan ikatan tidak jenuh) yang mengandung electron valensi dengan tingkat eksitasi yang rendah. Dengan melibatkan 3 jenis electron yaitu : sigma, phi dan non bonding electron. Kromofor-kromofor organic seperti karbonil, alken, azo, nitrat dan karboksil mampu menyerap sinar ultraviolet dan sinar tampak. Panjang gelombang maksimalnya dapat berubah sesuai dengan pelarut yang digunakan. Auksokrom adalah gugus fungsional yang mempunyai elektron bebas, seperti hidroksil, metoksi dan amina. Terikatnya gugus auksokrom pada gugus kromofor akan mengakibatkan pergeseran pita absorpsi menuju ke panjang gelombang yang lebih besar (bathokromik) yang disertai dengan peningkatan intensitas (hyperkromik).

C. INSTRUMEN KIMIA HPLC

a. Sejarah

Kromatografi ditemukan oleh Tswett pada tahun 1903. D.T. Day juga menggunakan kromatografi untuk memisahkan fraksi-fraksi petroleum, namun Tswett lah yang pertama diakui sebagai penemu. Dasar kromatografi lapisan tipis (TLC) ditetapkan pada tahun 1938 oleh Izmailov dan Schreiber, dan kemudian disempurnakan oleh Stahl pada tahun 1958. Hasil karya yang baik sekali dari Martin dan Synge pada tahun 1941 (untuk ini mereka memenangkan Nobel) untuk pengembangan kromatografi gas dan kromatografi kertas. Pada tahun 1952 Martin dan James mempublikasikan makalah pertama mengenai kromatografi gas. Pada akhir tahun 1960 an, semakin banyak usaha dilakukan untuk pengembangan kromatografi cair sebagai suatu teknik mengimbangi kromatografi gas. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) telah berhasil dikembangkan dari usaha ini.

b. Kegunaan

1. Untuk pemisahan sejumlah senyawa organik, anorganik, maupun senyawa biologis
2. Analisis ketidakmurnian (impurities)
3. Analisis senyawa-senyawa tidak mudah menguap (non-volatil).
4. Penentuan molekul-molekul netral, ionic, maupun zwitter ion
5. Isolasi dan pemurnian senyawa
6. Pemisahan senyawa-senyawa yang strukturnya hampir sama.
7. Pemisahan senyawa-senyawa dalam jumlah sedikit (trace elements), dalam jumlah banyak dan dalam skala proses industri.

c. Jenis-jenis HPLC

1. Kromatografi padatan cair (LSC)
2. Kromatografi partisi
3. Kromatografi penukar ion (IEC)
4. Kromatografi eksklusi



Edit dengan WPS Office

5. Kromatografi pasangan ion (IPC)