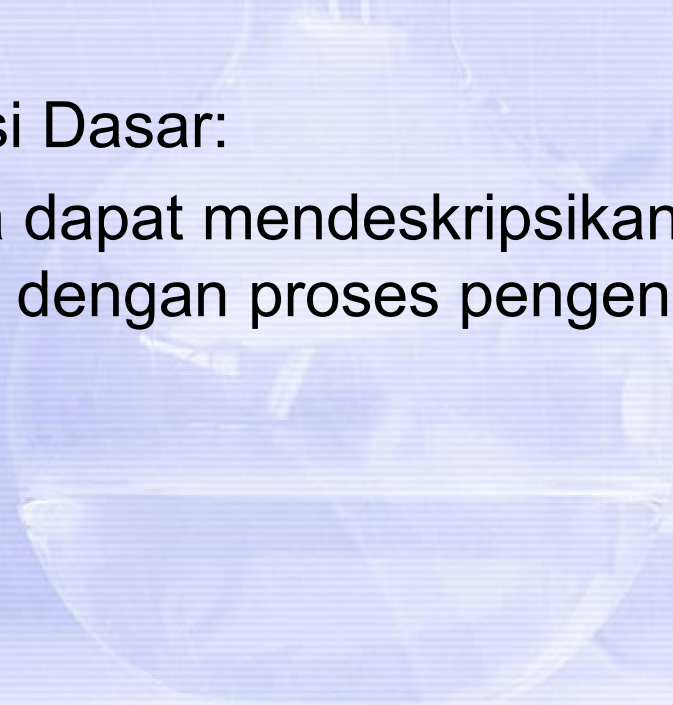


PEMISAHAN DENGAN CARA PENGENDAPAN



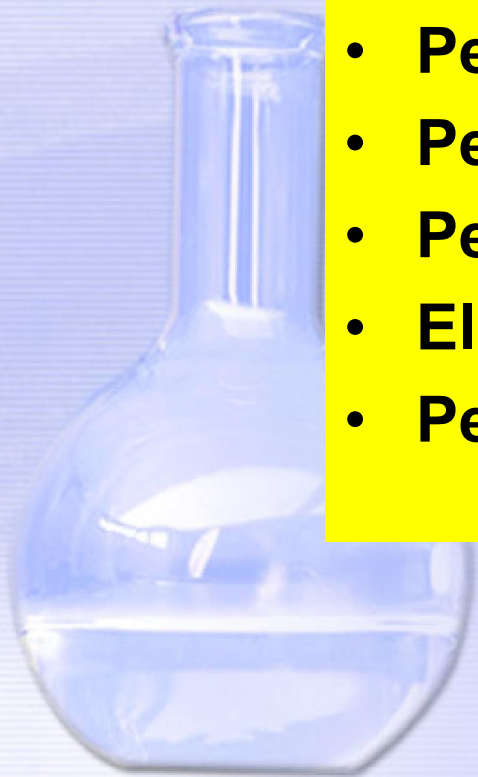
Kompetensi Dasar:

Mahasiswa dapat mendeskripsikan cara-cara pemisahan dengan proses pengendapan



Dasar Pemisahan dg Pengendapan: **perbedaan kelarutan antara analit dengan zat-zat atau komponen lain yang tidak diinginkan**

- **Pengaturan pH**
- **Penambahan pereaksi sulfida**
- **Penambahan pereaksi anorganik**
- **Penambahan pereaksi organik**
- **Elektrodeposisi**
- **Pemisahan konstituen renik**



Pengendapan dg pereaksi sulfida

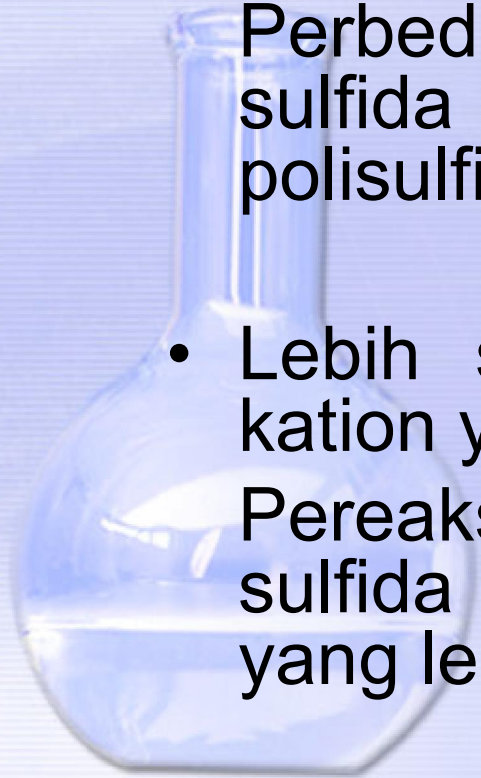
- Kebanyakan ion logam membentuk senyawa sulfida tak larut, **kecuali** alkali & alkali tanah

- **Dasar:**

Perbedaan kelarutan yg besar dari senyawa sulfida dalam asam encer dan amonium polisulfida kuning.

- Lebih selektif, spesifik, sensitif, dan variasi kation yg diendapkan luas.

Pereaksi gas H_2S (beracun) atau larutan anion sulfida dari hidrolisis senyawa tioasetamida yang lebih aman.



Kation : Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, As³⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn²⁺ dan Sn⁴⁺

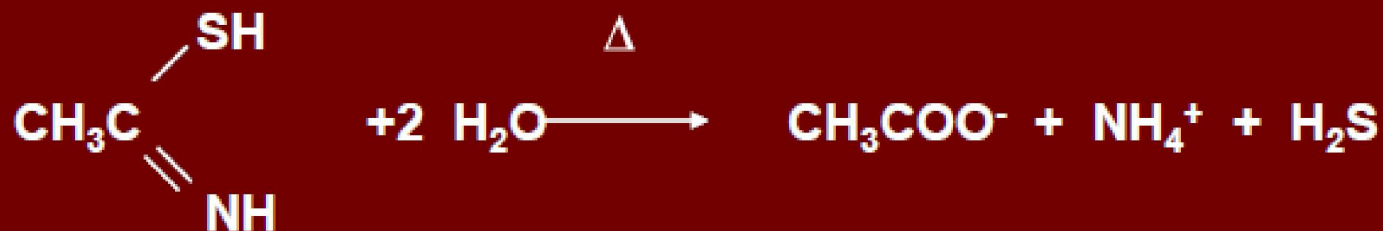
Kation-kation di atas jika ditambah H₂S dan dipanaskan pada kondisi HCl 2 → 0,2 N menghasilkan endapan sulfidanya.

Sumber H₂S antara lain:

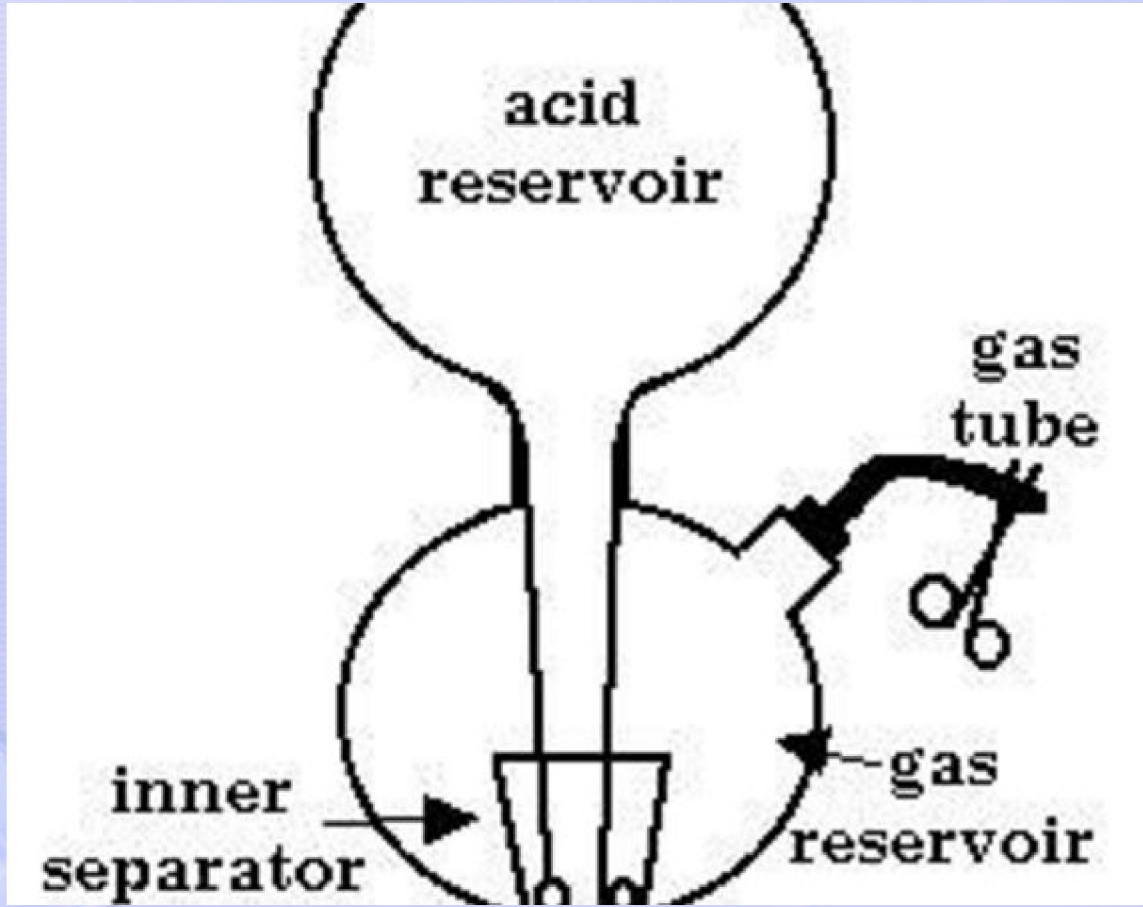
1. Reaksi antara FeS dan HCl dalam alat “Kipp”



2. Hidrolisis tioasetamida



Gol II  **Sub gol IIA (sub gol Cu)**
Sub gol IIB (sub gol As)

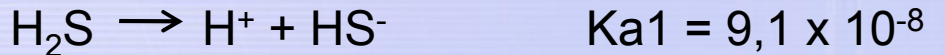


Unsur	Kondisi pengend	Kond tidak tjd pengend	Endapan
Hg(II),Cu(II),Ag(I)	1,2,3,4	-	HgS, CuS, Ag ₂ S
As(V),As(III),Sb(V),Sb(III)	1,2,3	4	As ₂ S ₅ , As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₅ , Sb ₂ S ₃
Bi(III),Cd(II),Pb(II),Sn(II)	2,3,4	1	Bi ₂ S ₃ , CdS, PbS, SnS
Sn(IV)	2,3	1,4	SnS ₂
Zn(II),Co(II),Ni(II)	3,4	1,2	ZnS, CoS, NiS
Fe(II), Mn(II)	4	1,2,3	FeS. MnS

Ket:1. HCl 3 M, 2. HCl 0,3 M, 3. Buffer asetat pH 6, 4, Buffer NH₃/(NH₄)₂S pH 9

Pengendapan kation oleh H_2S dipengaruhi oleh pH

H_2S merupakan asam diprotik yang mengalami disosiasi dalam dua tahap, yaitu:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{dan} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-][\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}][\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \times 10^{-22}$$

$$\text{maka } [\text{S}^{2-}] = \frac{1,1 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{S}]}$$

jika digunakan konsentrasi H_2S jenuh yaitu sekitar 0,1 M pada suhu 24°C , maka diperoleh : $[\text{S}^{2-}] = \frac{1,1 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2}$

jika kation, M, diendapkan sebagai garam sulfida, MS, maka dari persamaan di atas dapat dilihat pH atau konsentrasi hidrogen akan mempengaruhi konsentrasi S^{2-} yang kemudian akan mempengaruhi hasil kali kelarutan ion. Pada pH rendah atau konsentrasi hidrogen tinggi, konsentrasi S^{2-} sangat rendah, sehingga hanya kation dengan K_{sp} rendah yang dapat mengendap, begitu pula sebaliknya.

Endapan gol I : PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , AgCl (berwarna putih)

Endapan gol II : - HgS , PbS dan CuS (berwarna hitam)

- CdS , As_2S_3 , As_2S_5 , dan SnS_2 (berwarna kuning)

- Bi_2S_3 , SnS_2 (berwarna sawo matang)

- Sb_2S_3 dan Sb_2S_5 (berwarna merah jingga)

Endapan gol III : - FeS , CoS dan NiS (berwarna hitam)

- MnS (warna daging)

- ZnS (putih)

- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hijau

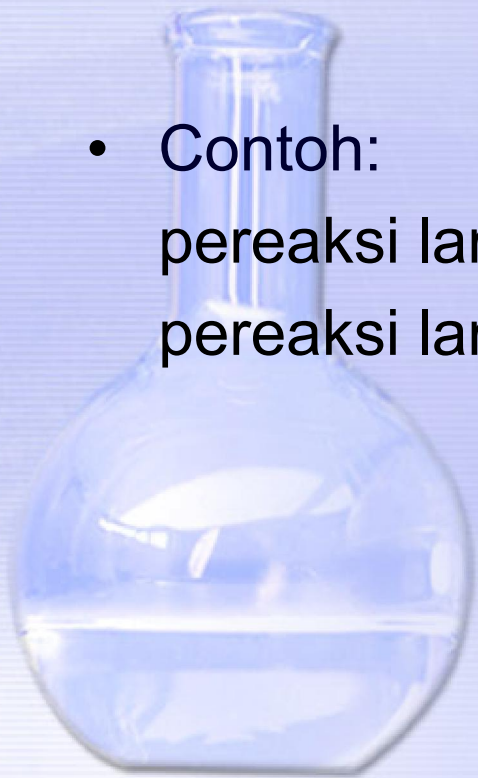
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ putih

Endapan gol IV : - BaCO_3 , SrCO_3 dan CaCO_3 (putih)

Golongan V : K^+ , Na^+ , Mg^{2+} dan NH_4^+

Pengendapan dg pereaksi anorganik

- Pereaksi pengendap: larutan fosfat, karbonat, oksalat, klorida, dan sulfat.
- Endapan spesifik, selektif, tetapi variasi kation yg diendapkan sedikit.
- Contoh:
pereaksi larutan klorida \longrightarrow ion Ag
pereaksi larutan sulfat \longrightarrow Pb, Ba, Sr



No	Pereaksi Anorganik	Contoh Senyawa	Nilai KSP
1	Fosfat	MgNH_4PO_4	3×10^{-13}
2	Karbonat	SrCO_3	$9,3 \times 10^{-10}$
3	Oksalat	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9×10^{-8}
4	Klorida	AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$
5	Bromida	Hg_2Br_2	$5,6 \times 10^{-23}$
6	Tiosianida	CuSCN	4×10^{-14}
7	Kromat	PbCrO_4	3×10^{-13}
8	Sulfat	BaSO_4	1×10^{-10}
9	Sianida	AgCN	2×10^{-16}
10	Iodat	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	1×10^{-11}

Contoh soal

- K_{sp} strontium chromate = 3.6×10^{-5} dan K_{sp} barium chromate = 2.4×10^{-10} .

Pada konsentrasi berapakah kalium kromat akan mengendapkan secara maksimum baik barium maupun strontium kromat pada larutan 0.30 M ion barium dan strontium tanpa mengendapkan yang lain?



- **Solution**

Karena K_{sp} barium chromate lebih kecil, maka BaCrO_4 akan lebih dulu mengendap. jika $[\text{CrO}_4^{2-}]$ meningkat sehingga Q_{sp} untuk BaCrO_4 juga meningkat hingga K_{sp} nya. Pada keadaan tsb BaCrO_4 mengendap.

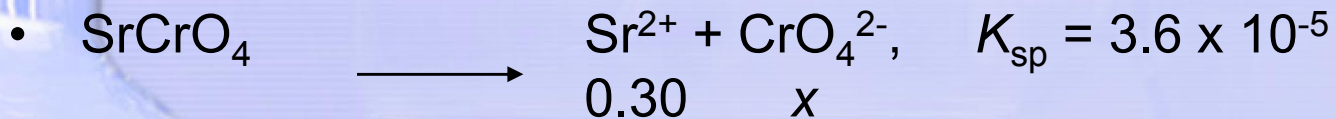
Jika $[\text{CrO}_4^{2-}]$ meningkat, $[\text{Ba}^{2+}]$ turun.

Peningkatan $[\text{CrO}_4^{2-}]$ hingga Q_{sp} SrCrO_4 meningkat sampai K_{sp} nya, barulah mengendap.

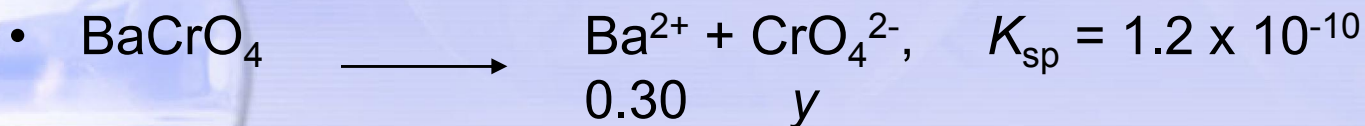
- Mari kita tulis persamaan kesetimbangannya

Misal x adalah konsentrasi chromate untuk mengendapkan Sr^{2+} , dan y untuk mengendapkan Ba^{2+} .

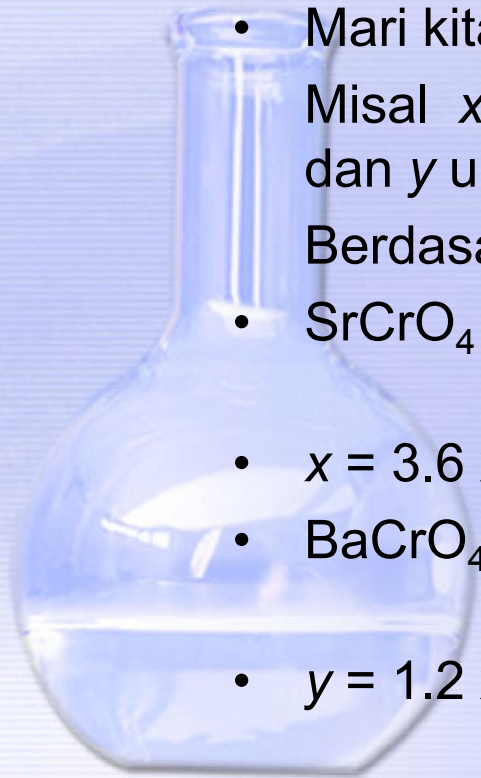
Berdasarkan definisi K_{sp} maka,



- $x = 3.6 \times 10^{-5} / 0.30 = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$



- $y = 1.2 \times 10^{-10} / 0.30 = 4.0 \times 10^{-10} \text{ M}$



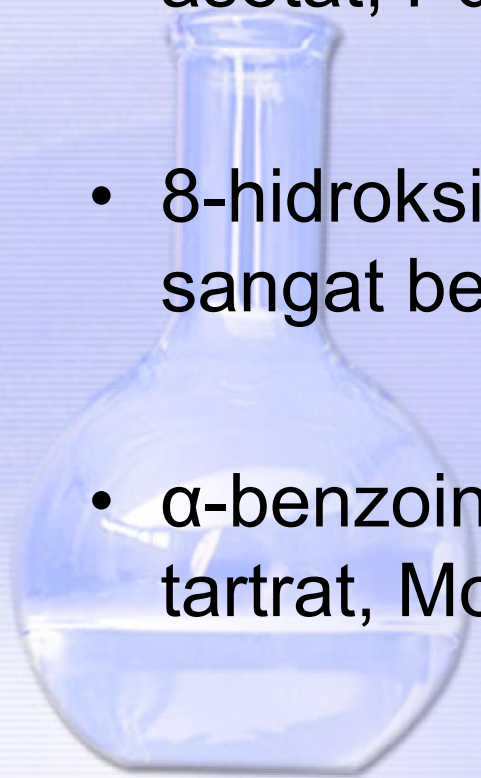
- K_{sp} dari kedua garam tersebut mengindikasikan bahwa $BaCrO_4$ lebih sedikit larut, sehingga lebih dulu mengendap dibandingkan dengan $SrCrO_4$. Jika konsentrasi kromat yang tersedia kurang dari $1.2 \times 10^{-4} M$, ion Sr^{2+} akan terkandung di dalam larutan (tidak mengendap).



Pengendapan dg pereaksi organik

Beberapa zat pengendap organik:

- Dimetilglioksim \longrightarrow Ni(II) dalam NH_3 /buffer asetat, Pd(II) dalam HCl.
- 8-hidroksikuinolin \longrightarrow beberapa ion logam, sangat berguna untuk Al(III) dan Mg(II).
- α -benzoinoksim \longrightarrow Cu(II) dalam NH_3 dan tartrat, Mo(VI) & W(VI) dalam H^+

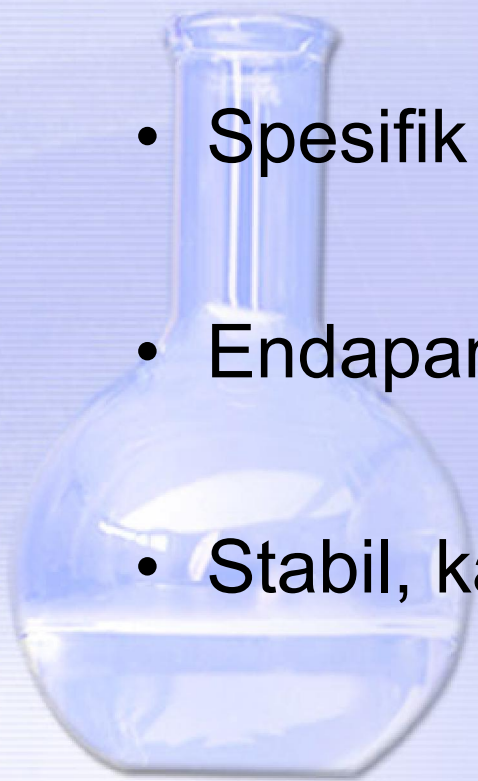


- Cupferron untuk Fe(III) dan Cu dalam kondisi asam.
- 1-nitrosol-2-naftol untuk Co dalam keadaan asam.
- Asam mandelat untuk Zr

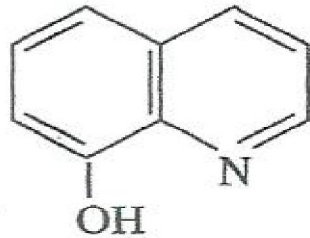
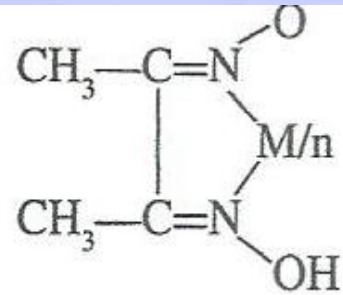
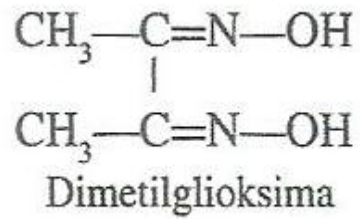


Keuntungan pereaksi organik

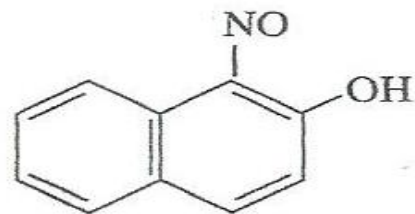
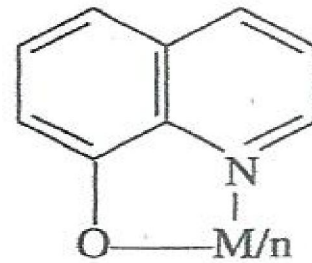
- Karena Mr besar, ion logam dalam jumlah sangat kecil dapat diendapkan
- Spesifik dan selektif
- Endapan sukar larut dalam air
- Stabil, karena terbentuk senyawa kompleks



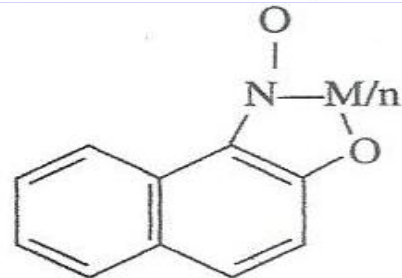
Beberapa contoh pereaksi organik

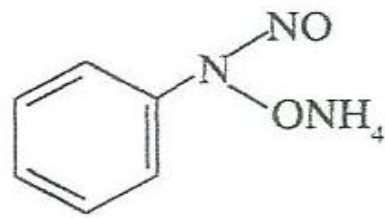


8-Hidroksiquinolin

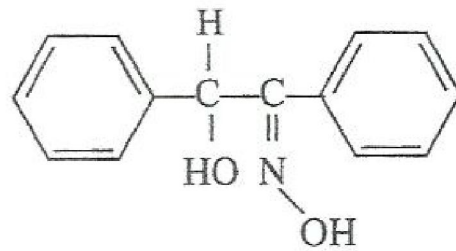
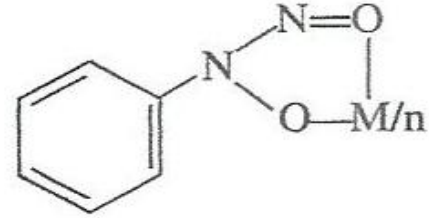


α -Nitroso- β -naftol

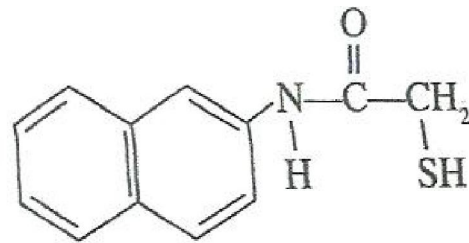
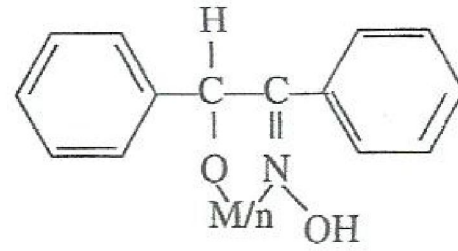




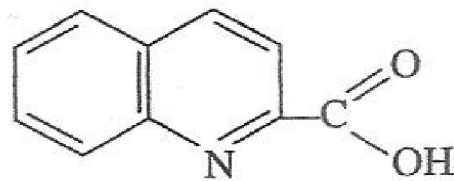
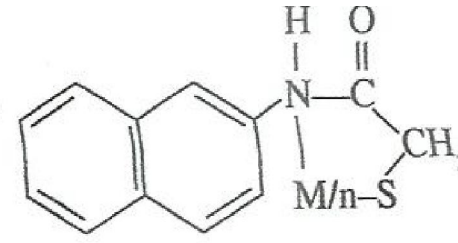
Kupferon



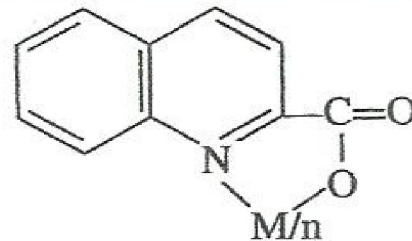
α -Benzoin oksima



Tionalida

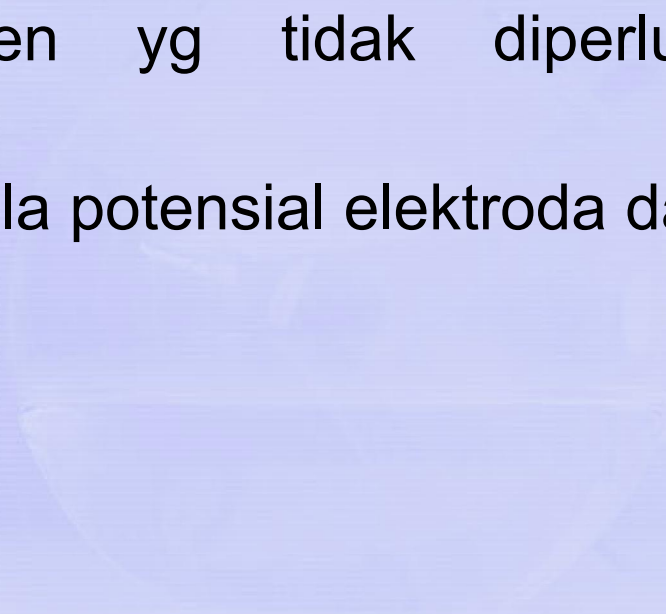


Asam quinal



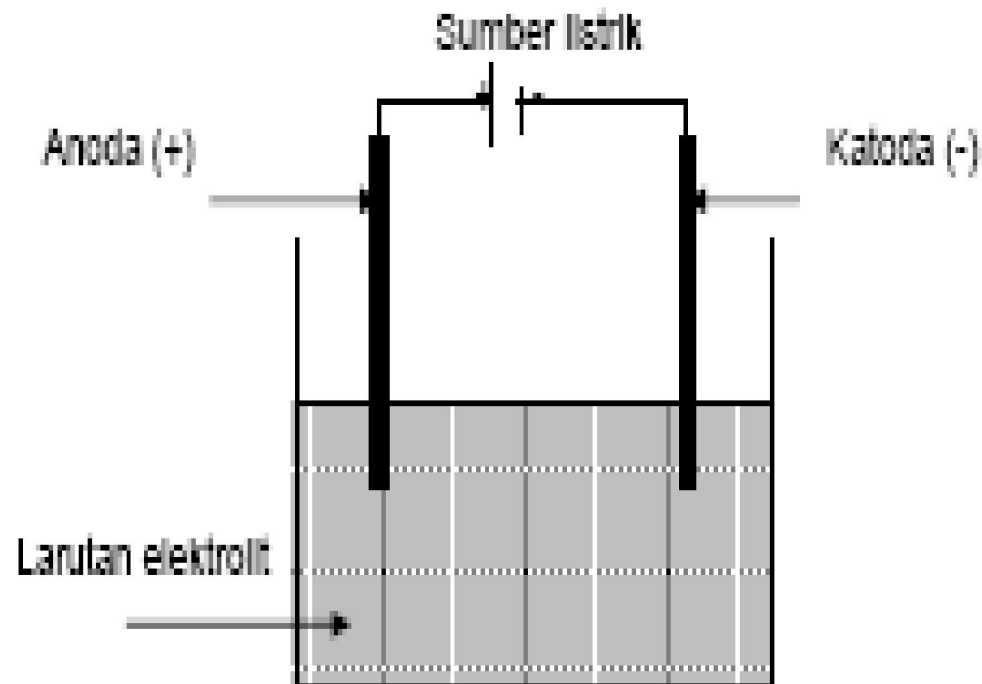
Pengendapan dg elektrodposisi

- Pengendapan secara elektrolitik
- Cara penyempurnaan pemisahan
- Spesies yg mudah direduksi dapat merupakan zat yg dicari/komponen yg tidak diperlukan dari suatu campuran
- Lebih efektif bila potensial elektroda dapat dikontrol



Elektrolisis pada potensial luar tetap

Sel elektrolisis adalah sel elektrokimia dimana reaksi redoks terjadi karena adanya bantuan listrik. Adapun rangkaian sel secara singkat dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 3: Sel elektrolisis

Pemisahan konstituen renik

- Dilakukan dg kolektor
- Fungsi kolektor menarik partikel endapan, mengendap ke bawah karena beratnya
- Contoh kolektor: $\text{Al}(\text{OH})_3$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- Contoh aplikasi:

Pemisahan Mn sebagai MnO_2 dengan ditambahkan Lar. $\text{Fe}(\text{III})$ alkalis, maka koloid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yg terbentuk menarik partikel MnO_2 mengendap ke bawah

Soal-soal Latihan

1. Apakah yg menjadi dasar utama pemisahan dg pengendapan?
2. Sebutkan 5 cara pemisahan dg pengendapan
3. Keuntungan apa saja yg dapat diperoleh dg pereaksi organik untuk pemisahan dg pengendapan?
4. Jelaskan dan beri contoh pemisahan konstituen renik dg kolektor.

