

BAB II

ANALISIS KATION DAN ANION

Banyak ion-ion terlarut yang kita temui di sekitar kita misalnya pada air laut, sungai, limbah, atau pun dalam bentuk padatnya seperti pada tanah dan pupuk. Unsur logam dalam larutannya akan membentuk ion positif atau kation, sedangkan unsur non logam akan membentuk ion negatif atau anion. Metode yang digunakan untuk menentukan keberadaan kation dan anion tersebut dalam bidang kimia disebut analisis kualitatif. Untuk senyawa anorganik disebut analisis kualitatif anorganik.

Banyak pendekatan yang dapat digunakan untuk melakukan analisis kualitatif. Ion-ion dapat diidentifikasi berdasarkan sifat fisika dan kimianya. Beberapa metode analisis kualitatif modern menggunakan sifat fisika seperti warna, spektrum absorpsi, spektrum emisi, atau medan magnet untuk mengidentifikasi ion pada tingkat konsentrasi yang rendah.

Namun demikian kita juga dapat menggunakan sifat fisika dan kimia untuk mengembangkan suatu metode analisis kualitatif menggunakan alat-alat yang sederhana yang dimiliki hampir semua laboratorium. Sifat fisika yang dapat diamati langsung seperti warna, bau, terbentuknya gelembung gas atau pun endapan merupakan informasi awal yang berguna untuk analisis selanjutnya. Tabel berikut menunjukkan beberapa ion yang berwarna.

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+}	Hijau
Fe^{2+}	Hijau	CrO_4^{2-}	Kuning
Fe^{3+}	Kuning kecoklatan	MnO_4^-	Ungu

Beberapa logam mempunyai warna nyala yang spesifik sehingga dapat dilakukan sebagai salah satu cara untuk identifikasi kation tersebut (Tabel 3).

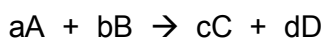
Tabel 3. Warna nyala beberapa logam

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

Analisis kualitatif berdasarkan sifat kimia melibatkan beberapa reaksi kimia seperti reaksi asam basa, redoks, kompleks, dan pengendapan. Hukum kesetimbangan massa sangat berguna untuk menentukan ke arah mana reaksi berjalan. Dalam bahasan berikut akan diberikan tinjauan ringkas tentang prinsip-prinsip reaksi tersebut dan bagaimana kegunaanya dalam analisis kualitatif.

Kesetimbangan

Tetapan kesetimbangan untuk reaksi berikut:



$$\text{adalah : } K = \frac{[C]^c + [D]^d}{[A]^a + [B]^b}$$

Nilai K tersebut konstan pada suhu dan tekanan tertentu.

Dalam analisa kualitatif nilai K tersebut dapat digunakan untuk menggeser kesetimbangan ke arah reaksi yang dikehendaki. Kesetimbangan kimia dapat digeser ke arah pembentukan hasil reaksi dengan menambahkan lebih banyak pereaksi atau dengan mengeluarkan salah satu hasil reaksi dari sistem kesetimbangan. Dalam prakteknya hal ini berarti menambahkan pereaksi-pereaksi dengan berlebih, atau mengeluarkan hasil reaksi dari fase larutan misalnya dengan pengendapan, penguapan atau pun ekstraksi. Pergeseran kesetimbangan juga dapat dilakukan dengan cara merubah suhu atau pun tekanan.

Reaksi Pengendapan

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.

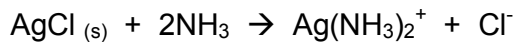
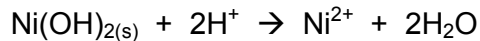
Kelarutan suatu endapan adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuhnya. Kelarutan bergantung pada berbagai kondisi seperti tekanan, suhu, konsentrasi bahan lain dan jenis pelarut.

Perubahan kelarutan dengan perubahan tekanan tidak mempunyai arti penting dalam analisa kualitatif, karena semua pekerjaan dilakukan dalam wadah terbuka pada tekanan atmosfer.

Kenaikan suhu umumnya dapat memperbesar kelarutan endapan kecuali pada beberapa endapan, seperti kalsium sulfat, berlaku sebaliknya. Perbedaan kelarutan karena suhu ini dapat digunakan sebagai dasar pemisahan kation. Misalnya, pemisahan kation Ag, Hg(I), dan Pb dapat dilakukan dengan mengendapkan ketiganya sebagai garam klorida, kemudian memisahkan Pb dari Ag dan Hg(I) dengan memberikan air panas. Kenaikan suhu akan memperbesar kelarutan Pb sehingga endapan tersebut larut sedangkan kedua kation lainnya tidak.

Kelarutan bergantung juga pada sifat dan konsentrasi bahan lain yang ada dalam campuran larutan itu. Bahan lain tersebut dikenal dengan ion sekutu dan ion asing. Umumnya kelarutan endapan berkurang dengan adanya ion sekutu yang berlebih dan dalam prakteknya ini dilakukan dengan memberikan konsentrasi pereaksi yang berlebih. Tetapi penambahan pereaksi berlebih ini pada beberapa senyawa memberikan efek yang sebaliknya yaitu melarutkan endapan. Hal ini terjadi karena adanya pembentukan kompleks yang dapat larut dengan ion sekutu tersebut.

Sedangkan adanya ion asing menyebabkan kelarutan endapan menjadi sedikit bertambah, kecuali jika terjadi reaksi kimia antara endapan dengan ion asing. Penambahan ion asing seperti penambahan asam atau basa kuat dan ligan dapat menyebabkan endapan menjadi larut kembali, Contohnya pada reaksi berikut:



Perubahan kelarutan karena komposisi pelarut mempunyai sedikit arti penting dalam analisis kualitatif. Meskipun kebanyakan pengujian dilakukan dalam larutan air, dalam beberapa hal lebih menguntungkan jika digunakan pelarut lain misalnya pelarut organik seperti alkohol, eter, dan lain-lain.

Hasil kali kelarutan suatu endapan yang dipangkatkan dengan bilangan yang sama dengan jumlah masing-masing ion bersangkutan menghasilkan tetapan yang dikenal dengan Ksp. Misalnya, jika endapan perak klorida ada dalam kesetimbangan dengan larutan jenuhnya:



$$\text{Maka Ksp} = [\text{Ag}^+]^1 [\text{Cl}^-]^1$$

Tetapan ini dalam analisis kualitatif mempunyai nilai yang berarti, karena tidak saja dapat menerangkan, tetapi juga dapat membantu meramalkan reaksi-reaksi pengendapan. Jika hasil kali ion lebih besar dari hasil kali kelarutan suatu endapan, maka akan terbentuk endapan, sebaliknya jika hasil kali ion lebih kecil dari hasil kali kelarutan maka endapan tidak akan terbentuk. Berdasarkan nilai Ksp ini maka kation-kation dapat dipisahkan menjadi beberapa kelompok kecil yang selanjutnya dapat memudahkan identifikasi masing-masing kation.

Asam Basa

Asam secara sederhana didefinisikan sebagai zat yang bila dilarutkan dalam air mengalami disosiasi dengan pembentukan ion hidrogen., sedangkan basa mengalami disosiasi dengan pembentukan ion hidroksil. Asam atau pun basa yang mengalami disosiasi sempurna merupakan asam atau basa kuat, misalnya HCl, HNO₃, NaOH dan KOH. Sebaliknya bila asam atau basa hanya terdisosiasi sebagian maka disebut asam atau basa lemah, misalnya asam asetat, H₂S dan amonium hidroksida.

Dalam analisa kualitatif H₂S digunakan untuk mengendapkan sejumlah kation menjadi garam sulfidanya. Pengendapan kation dengan H₂S dipengaruhi oleh pH seperti terlihat pada penjelasan berikut.

H₂S merupakan asam diprotik yang mengalami disosiasi dalam dua tahap, yaitu:



$$\begin{aligned} K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} & \text{dan} & K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \\ K_{a1}K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \times 10^{-20} \\ \text{maka } [\text{S}^{2-}] &= \frac{1,1 \times 10^{-20}}{[\text{H}^+]^2 [\text{H}_2\text{S}]} \end{aligned}$$

jika digunakan konsentrasi H₂S jenuh yaitu sekitar 0,1 M pada suhu 24°C, maka diperoleh : $[\text{S}^{2-}] = \frac{1,1 \times 10^{-21}}{[\text{H}^+]^2}$

jika kation, M, diendapkan sebagai garam sulfida, MS, maka dari persamaan di atas dapat dilihat pH atau konsentrasi hidrogen akan mempengaruhi konsentrasi S²⁻ yang kemudian akan mempengaruhi hasil kali kelarutan ion. Pada pH rendah atau konsentrasi hidrogen tinggi, konsentrasi S²⁻ sangat rendah sehingga hanya kation dengan K_{sp} rendah yang dapat mengendap,

misalnya Cu^{2+} , Cd^{2+} , dan Bi^{3+} . Sedangkan pada pH netral atau pun tinggi yang berarti konsentrasi hidrogen rendah maka konsentrasi S^{2-} relatif tinggi sehingga kation yang tidak terendapkan pada pH rendah akan terendapkan pada kondisi ini, misalnya kation Co^{2+} , Ni^{2+} dan Mn^{2+} .

Dalam analisa kualitatif sering kita perlu mempertahankan konsentrasi hidrogen pada nilai tertentu. Misalnya jika diperlukan suasana yang bersifat asam kuat (pH 0-2) atau basa kuat (pH 12-14) dapat dicapai dengan menambahkan asam kuat atau basa kuat secukupnya. Tetapi jika pH larutan harus dipertahankan misalnya pada pH 4, maka cara diatas tidak dapat dilakukan. Cara yang tepat untuk mempertahankan kondisi larutan yang sedikit asam atau sedikit basa adalah dengan penambahan larutan buffer. Larutan buffer yang sering digunakan dapat dibuat dengan melarutkan asam lemah dan garamnya atau basa lemah dan garamnya, misalnya asam asetat dan natrium asetat atau amonia dan amonium klorida.

Redoks

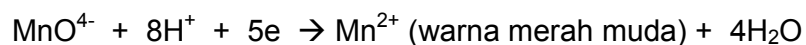
Banyak reaksi oksidasi dan reduksi yang digunakan untuk analisa kualitatif, baik sebagai pengoksidasi atau pun pereduksi. Beberapa reaksi oksidasi reduksi yang ditunjukkan dengan adanya perubahan fisik seperti perubahan warna sangat berguna dalam membantu identifikasi ion.

Berikut ini beberapa zat yang digunakan dalam analisa kualitatif:

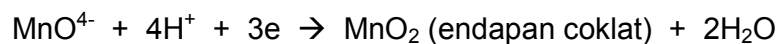
1. Kalium permanganat, KMnO_4

Zat padat coklat tua yang menghasilkan larutan ungu bila dilarutkan dengan air, merupakan pengoksidasi kuat yang dipengaruhi oleh pH dari mediumnya.

a) dalam asam;



b) dalam larutan netral

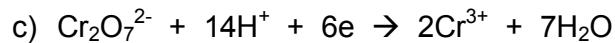
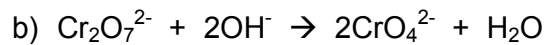
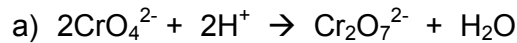


c) dalam larutan basa



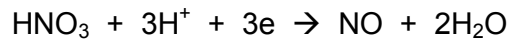
2. Kalium kromat, K_2CrO_4 , dan kalium dikromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Kalium kromat merupakan zat padat berwarna yang menghasilkan larutan kuning dalam air, yang dengan adanya asam mineral encer berubah menjadi dikromat yang berwarna jingga dalam air. Sebaliknya dikromat dalam larutan basa akan menjadi kromat kembali. Sedangkan dalam larutan asam kuat dikromat direduksi menjadi kromium Cr(III) yang berwarna hijau. Reaksi-reaksi yang terjadi sebagai berikut:

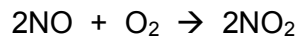


3. Asam nitrat, HNO_3

Asam nitrat merupakan jenis asam mineral yang bersifat oksidator dan tergantung pada konsentrasi asam.



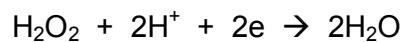
Gas NO tak berwarna tetapi mudah bereaksi dengan oksigen di udara menghasilkan nitrogen dioksida yang berwarna coklat kemerahan.



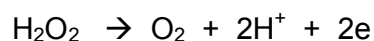
4. Hidrogen peroksida, H_2O_2

Zat ini dapat bersifat sebagai oksidator atau pun reduktor tergantung kekuatan pasangan reaksinya.

a) sebagai oksidator



b) sebagai reduktor



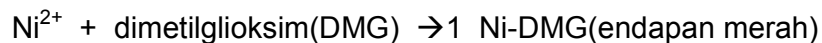
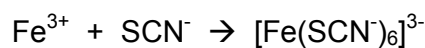
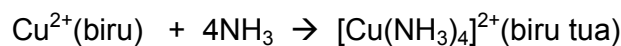
Reaksi Pembentukan Kompleks

Dalam pelaksanaan analisis kualitatif anorganik banyak digunakan reaksi-reaksi yang melibatkan pembentukan ion kompleks. Suatu ion atau molekul kompleks terdiri dari satu atom pusat dan sejumlah ligan yang terikat dengan atom pusat tersebut. Atom pusat memiliki bilangan koordinasi tertentu yang menunjukkan jumlah ruangan yang tersedia di sekitar atom pusat.

Pembentukan kompleks dalam analisa kualitatif digunakan untuk :

1. uji-uji spesifik

Beberapa reaksi pembentukan kompleks yang sangat peka dan spesifik dapat digunakan untuk identifikasi ion. Berikut ini beberapa reaksi pembentukan kompleks yang sering digunakan dalam analisis kualitatif:



2. penutupan (masking)

ketika menguji suatu ion spesifik dengan suatu pereaksi, mungkin akan muncul gangguan karena adanya ion lain yang ada dalam larutan. Gangguan ini dapat dicegah dengan menambahkan pereaksi yang disebut zat penutup, yang membentuk kompleks yang stabil dengan ion pengganggu. Ion yang akan diidentifikasi tidak perlu lagi dipisahkan secara fisika. Misalnya, pada uji kadmium dengan H_2S dengan adanya tembaga. Ion tembaga dapat bereaksi dengan H_2S juga, karena itu perlu ditutupi dengan cara pembentukan kompleks dengan CN^- menjadi $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, dimana kompleks tetrasiano ini tidak akan membentuk endapan tembaga sulfida. Sedangkan kompleks $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ tetap dapat membentuk endapan kadmium sulfida.

3. Pelarutan kembali endapan

Pembentukan kompleks dapat menyebabkan kenaikan kelarutan, sehingga suatu endapan dapat larut kembali. Contohnya pada endapan AgCl jika ditambahkan NH_3 maka endapan tersebut akan larut kembali.

Hal ini terjadi karena terbentuknya kompleks Ag^+ dengan NH_3 membentuk kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Analisis Kation

Analisis kation memerlukan pendekatan yang sistematis. Umumnya ini dilakukan dengan dua cara yaitu pemisahan dan identifikasi. Pemisahan dilakukan dengan cara mengendapkan suatu kelompok kation dari larutannya. Kelompok kation yang mengendap dipisahkan dari larutan dengan cara sentrifus dan menuangkan filtratnya ke tabung uji yang lain. Larutan yang masih berisi sebagian besar kation kemudian diendapkan kembali membentuk kelompok kation baru. Jika dalam kelompok kation yang terendapkan masih berisi beberapa kation maka kation-kation tersebut dipisahkan lagi menjadi kelompok kation yang lebih kecil, demikian seterusnya sehingga pada akhirnya dapat dilakukan uji spesifik untuk satu kation. Jenis dan konsentrasi pereaksi serta pengaturan pH larutan dilakukan untuk memisahkan kation menjadi beberapa kelompok.

Suatu skema analisis standar untuk mengidentifikasi 25 kation dan 13 anion yang berbeda telah disusun. Skema analisis tersebut terus dikembangkan sehingga sekarang orang dapat memilih skema yang sesuai dengan kondisi yang ada di laboratorium masing-masing. Bahkan tidak menutup kemungkinan untuk memodifikasi dan mengembangkan sendiri skema tersebut. Tabel berikut ini menunjukkan kelompok kation dan pereaksi yang digunakan dalam analisis kualitatif standar.

Tabel 4. Kelompok kation analisis kualitatif

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

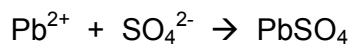
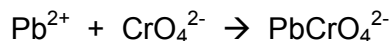
4	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Tidak ada pereaksi pengendap golongan
---	---	---------------------------------------

Golongan 1 : Ag⁺, Hg⁺, Pb²⁺

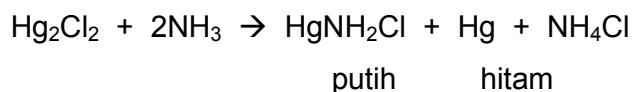
Untuk memisahkan ketiga kation ini kita menambahkan HCl 6 M pada sampel uji. Kation golongan 1 akan mengendap sebagai garam klorida yang berwarna putih. Reaksi yang terjadi:



Endapan PbCl₂ akan larut dengan kenaikan suhu. Karena itu PbCl₂ dapat dipisahkan dari kedua kation yang lain dengan menambahkan air panas kemudian mensentrifus dan memisahkannya dari larutan. Adanya Pb²⁺ dapat diidentifikasi dengan penambahan K₂CrO₄ membentuk endapan kuning atau dengan H₂SO₄ membentuk endapan putih.

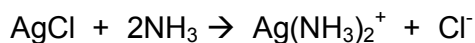


Hg¹⁺ dan Ag⁺ dapat dipisahkan dengan penambahan NH₃. Jika ada Hg₂Cl₂ maka dengan NH₃ akan bereaksi:



Endapan yang teramati menjadi berwarna abu-abu.

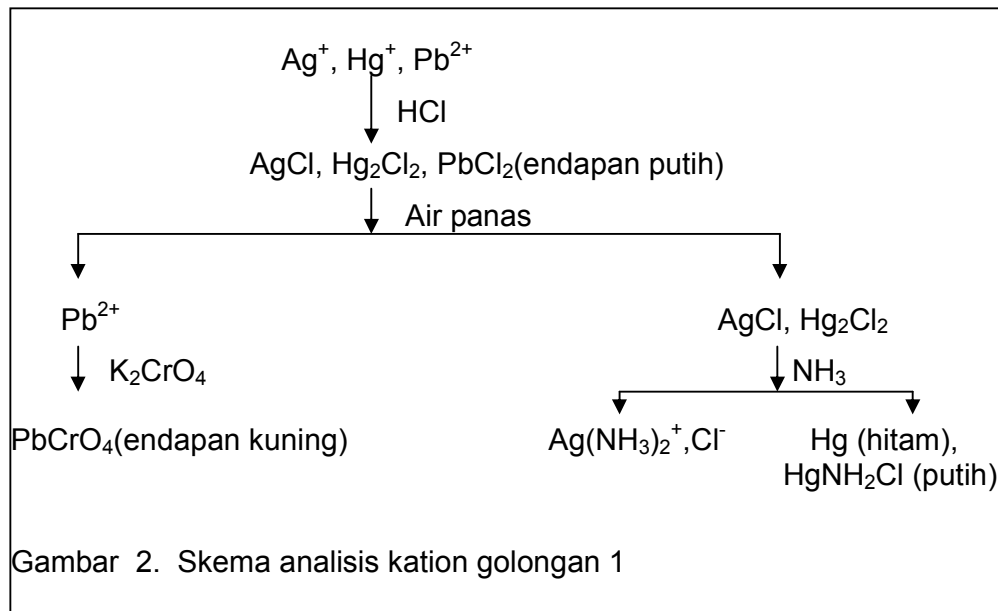
Sedangkan penambahan amonia terhadap Ag⁺ menyebabkan endapan AgCl larut kembali karena terjadi pembentukan kompleks Ag(NH₃)₂⁺ yang stabil.



Adanya Ag⁺ dapat diuji dengan menambahkan asam kuat HNO₃ 6 M. Ion H⁺ akan mendekomposisi kompleks Ag(NH₃)₂⁺ sehingga Ag⁺ akan bebas dan bereaksi dengan Cl⁻ yang sudah ada membentuk endapan AgCl kembali.



Skema analisis kation golongan 1 dapat dilihat pada gambar berikut:



Contoh soal:

Suatu sampel diketahui mengandung kation golongan 1. 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?

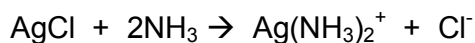
Jawab:

Kation yang ada:

1. Pb^{2+} , hal ini karena Pb^{2+} larut dalam air panas dan membentuk endapan kuning dengan K_2CrO_4 . Reaksi yang berlangsung:



2. Ag^+ , karena Ag^+ larut dengan NH_3 dengan reaksi sebagai berikut;



Kation yang tidak ada: Hg^+ , karena jika ada Hg^+ maka endapan tidak akan larut seluruhnya dengan penambahan amoniak.

Kation golongan 2: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{3+}

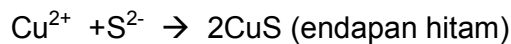
Kation golongan 2, 3, 4, dan 5 tidak membentuk endapan klorida. Dengan demikian kation tersebut tetap ada dalam filtrat larutan setelah penambahan HCl 6M. Untuk memisahkan kation golongan 2 dengan kelompok kation

lainnya maka kation gol 2 diendapkan sebagai garam sulfida dengan konsentrasi ion H^+ dibuat menjadi sekitar 0,3 M ($pH=0,5$). Kondisi pH ini penting karena jika konsentrasi asam terlalu tinggi maka tembaga, kadmium, kobalt dan timbal tidak akan sempurna pengendapannya, sebaliknya jika keasaman terlalu rendah maka sulfida dari golongan 3 dapat ikut terendapkan.

Larutan kemudian dijenuhkan dengan sulfida. Ion sulfida terbentuk dari ionisasi asam lemah H_2S yang berasal dari gas H_2S yang dilarutkan dalam air atau dari tioasetamida yang terhidrolisis.

Penambahan hidrogen peroksida dapat dilakukan untuk mengoksidasi Sn^{2+} menjadi Sn^{4+} sehingga endapan SnS yang agak gelatin menjadi SnS^2 .

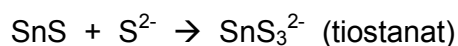
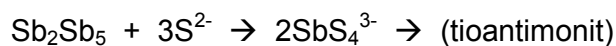
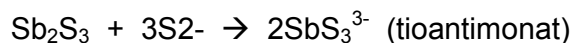
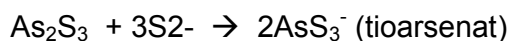
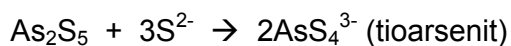
Reaksi yang terjadi diantaranya:



Endapan kation lainnya adalah CdS (kuning), Bi_2S_3 (hitam), SnS_2 (kuning), dan Sb_2S_3 (jingga). $PbCl_2$ mempunyai Ksp yang cukup tinggi sehingga agak mudah larut dalam larutan asam klorida encer, karena itu dalam kation golongan 2 ini kemungkinan kation Pb masih ditemukan.

- Pemisahan kation gol 2 menjadi: sub gol tembaga dan arsen

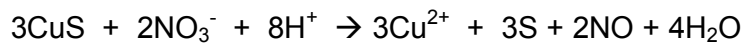
Kation gol 2 dibagi menjadi dua sub golongan yaitu sub-gol tembaga dan arsen. pembagian ke dua sub-gol ini berdasarkan kelarutan endapan garam sulfida dan amonium polisulfida. Sulfida dari sub-gol tembaga yaitu PbS , CuS , CdS , HgS dan Bi_2S_3 tidak larut dalam pereaksi ini, sedangkan sulfida dari sub gol arsen yaitu As_2S_3 , As_2S_5 , SnS_2 dan Sb_2S_3 akan larut membentuk garam tio. Reaksi yang terjadi:



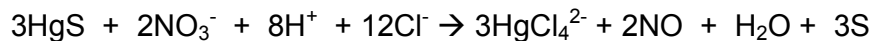
Amonium sulfida $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tidak dapat melarutkan SnS, karena itu SnS harus dioksidasi terlebih dahulu. Hal ini dapat dilakukan dengan penambahan hidrogen peroksida sebelum pengendapan sulfida atau mengganti amonium sulfida dengan amonium polisulfida $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ yang dapat mengoksidasi kation tersebut.

- Pemisahan dan identifikasi Hg

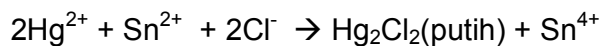
Sulfida dari tembaga, kadmium, bismut, dan timbal larut dalam asam nitrat, sedangkan merkuri tidak. Berdasarkan hal tersebut, maka merkuri dapat dipisahkan dari kation lainnya yang ada dalam sub gol tembaga. Sulfida tembaga, kadmium, bismut dan timbal larut dengan asam nitrat berdasarkan reaksi berikut;



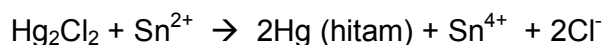
Endapan HgS berwarna hitam, bila ada warna lain misalnya putih atau kuning maka perlu dilakukan uji kemungkinan adanya Hg. HgS dapat larut dengan aqua regia (campuran HCl:HNO₃=3:1). Reaksi yang terjadi:



Ion HgCl_4^{2-} akan segera terdisosiasi menjadi ion Hg^{2+} dan Cl^- yang tidak berwarna. Ion Hg^{2+} dapat diidentifikasi dengan cara reduksi oleh Sn^{2+} .



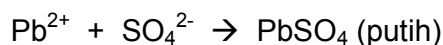
Jika Hg^{2+} dalam jumlah banyak dan Sn^{2+} terus ditambahkan maka endapan Hg akan terbentuk.



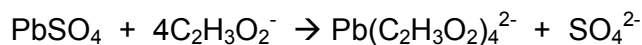
Karena Sn^{2+} pereaksi yang ditambahkan secara berlebih, maka endapan yang terbentuk akan terlihat abu-abu atau hitam. Sn^{2+} merupakan senyawa pereduksi yang kuat, tetapi kemampuannya akan hilang jika terdapat ion Cl^- karena Cl^- ini akan mengoksidasi Sn^{2+} menjadi Sn^{4+} .

- Pemisahan dan identifikasi Pb dari Bi, Cu, dan Cd

PbSO_4 sangat tidak larut dalam air, sedangkan sulfat dari Bi, Cu dan Cd sebaliknya, mudah larut. Hal ini menjadi dasar pemisahan Pb dengan ketiga kation tersebut.



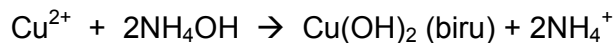
Identifikasi lebih lanjut dapat dilakukan dengan melarutkan endapan dengan amonium asetat membentuk kompleks Pb-asetat dengan reaksi:



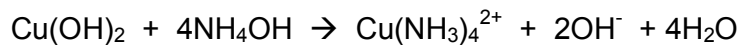
Kemudian dengan penambahan K_2CrO_4 akan terbentuk endapan PbCrO_4 yang berwarna kuning. Kation Pb sebagian besar sudah diendapkan dalam kelompok kation gol 1 sehingga uji pada gol 2 ini tidak akan begitu seperti yang terlihat pada uji kation lainnya.

- Pemisahan dan identifikasi Bi dari Cu dan Cd

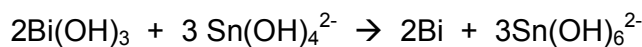
Penambahan NH_4OH pada larutan yang mengandung kation Bi, Cu dan Cd pada awalnya akan mengendapkan ketiga hidroksida kation tersebut.



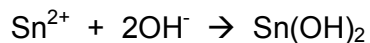
Tetapi jika pereaksi diberikan secara berlebih, hidroksida Cu akan larut membentuk kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Warna larutan akan berubah dari warna biru muda menjadi biru gelap.



Demikian juga dengan hidroksida kadmium, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (putih) akan larut dalam pereaksi berlebih membentuk kompleks $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Tetapi tidak demikian dengan hidroksida bismut, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, tidak akan larut dalam pereaksi berlebih. Karena itu adanya endapan putih menunjukkan adanya kation Bi. Identifikasi lebih lanjut dapat dilakukan dengan mereduksi $\text{Bi}(\text{OH})_3$ menjadi logam Bi yang merupakan endapan berwarna hitam.



$\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ diperoleh dari SnCl_2 sebagai pereaksi yang ditambahkan bersama dengan NaOH berlebih yang telah ditambahkan sebelumnya.



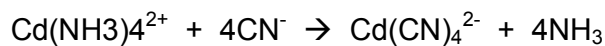
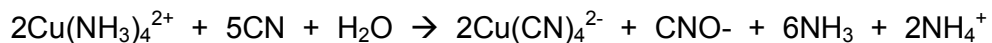
- Identifikasi Cu dan Cd

Cu dapat diidentifikasi secara visual lewat warna larutan yang berwarna biru (jika konsentrasi Cu dalam larutan 1 bag per 25000 air). Jika larutan tidak berwarna maka sebaiknya tetap dilakukan uji Cu dengan penambahan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ yang dengan Cu akan membentuk endapan warna merah dari

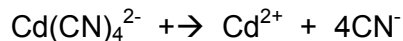
kompleks $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Pereaksi ini dapat mengidentifikasi Cu sampai konsentrasi 1 ppm.

Jika Cu tidak ada, maka pada larutan yang tidak berwarna dapat langsung ditambahkan amonium sulfida. Jika terbentuk endapan kuning, CdS , maka Cd ada. Tetapi jika Cu ada, maka untuk mengidentifikasi Cd dilakukan dengan membentuk Cu dan Cd menjadi kompleks $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ dan $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$.

Reaksi yang terjadi:



Kompleks $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ sangat stabil dibandingkan kompleks $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, sehingga kompleks Cd dapat terdisosiasi :

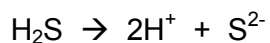


Kation Cd yang dihasilkan cukup untuk membentuk endapan sulfida dengan penambahan amonium sulfida menghasilkan sulfida kadmium yang berwarna kuning.

•

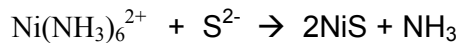
Kation golongan 3: Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

Kation golongan 3 membentuk sulfida yang lebih larut dibandingkan kation golongan 2. Karena itu untuk mengendapkan kation golongan 3 sebagai garam sulfida konsentrasi ion H^+ dikurangi menjadi sekitar 10^{-9} M atau pH 9. Hal ini dapat dilakukan dengan penambahan amonium hidroksida dan amonium klorida. Kemudian dijenuhkan dengan H_2S . Dalam kondisi ini kesetimbangan:



akan bergeser ke kanan. Dengan demikian konsentrasi S^{2-} akan meningkat dan cukup untuk mengendapkan kation golongan 3. H_2S dapat juga diganti dengan $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Penambahan amonium hidroksida dan amonium klorida juga dapat mencegah kemungkinan mengendapnya Mg menjadi $Mg(OH)_2$. Penambahan kedua pereaksi ini menyebabkan mengendapnya kation Al^{3+} , Fe^{3+} dan Cr^{3+} sebagai hidroksidanya, $Fe(OH)_3$ (merah), $Al(OH)_3$ (putih) dan $Cr(OH)_3$ (putih). Hidroksida kation yang lain pada awalnya juga akan mengendap tetapi penambahan amonium hidroksida berlebih menyebabkan hidroksida kation-kation tersebut menjadi kompleks $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Co(NH_3)_6^{2+}$ yang larut. Ion sulfida dapat bereaksi dengan $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Co(NH_3)_6^{2+}$ membentuk endapan sulfida CoS (hitam), NiS (hitam), dan ZnS (putih) dengan reaksi seperti berikut:



Sedangkan Mn^{2+} dan Fe^{2+} akan bereaksi langsung membentuk endapan sulfida FeS (hitam) dan MnS (coklat).

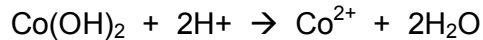
- Pemisahan Sub golongan Aluminium dan Nikel

Hidroksida aluminium, kromium dan seng bersifat amfoter sehingga larut dengan $NaOH$. Sebaliknya hidroksida besi, mangan, kobalt dan nikel tidak bersifat amfoter sehingga kation tersebut tidak larut dengan $NaOH$. Hal ini yang mendasari pemisahan kedua subgolongan dalam kation golongan 3.

Endapan kation golongan 3 larut dengan HCl , kecuali NiS dan CoS yang agak sulit, keduanya dapat larut cepat dengan aqua regia (HCl dan HNO_3). Aqua regia juga akan mengoksidasi Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} .

Jika $NaOH$ ditambahkan maka hidroksida ke tujuh kation tersebut akan terbentuk, tetapi aluminium, kromium dan seng yang bersifat amfoter akan larut membentuk kompleks $Al(OH)_4^-$, $Cr(OH)_4^-$, $Zn(OH)_4^-$, sedangkan kation yang lain tidak larut. $Mn(OH)_2$ dan $Co(OH)_2$ akan teroksidasi oleh udara menjadi MnO_2 dan $Co(OH)_3$ yang berwarna hitam. Penambahan hidrogen peroksida mempercepat oksidasi kedua zat tersebut, juga mengoksidasi $Cr(OH)_4^-$ menjadi CrO_4^{2-} .

Hidroksida besi dan nikel cepat larut dalam asam sulfat menjadi Fe^{2+} dan Ni^{2+} , tetapi MnO_2 dan Co(OH)_3 lambat larut. Hidrogen peroksida ditambahkan untuk mempercepat kelarutan endapan ini dengan cara mereduksinya menjadi MnO dan Co(OH)_2 . Reaksi yang berlangsung:

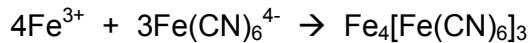


- Identifikasi besi

Identifikasi besi dapat dilakukan dengan beberapa cara diantaranya:

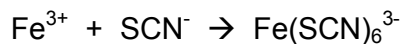
1. Kaliumheksasianoferrat(II), $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$

Membentuk endapan biru Prussian



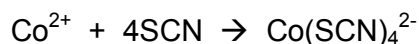
2. Kalium tiosianat, KSCN

Larutan berwarna merah



- Identifikasi kobalt

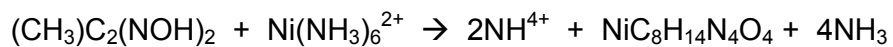
Identifikasi kobalt dapat dilakukan dengan pereaksi yang sama dengan besi yaitu KSCN dalam alkohol memberikan warna larutan biru. Kompleks besi dengan tiosianat merupakan kompleks yang stabil sedangkan kompleks Co dengan tiosianat merupakan kompleks yang kurang stabil sehingga untuk penentuan besi dengan adanya Co tidak akan mengganggu. Tetapi untuk identifikasi Co harus ditambahkan NaF untuk mengkompleks Fe menjadi FeF_6^{3-} yang tidak berwarna sehingga tidak mengganggu kompleks Co tiosianat. Kompleks Co tiosianat ini akan lebih stabil dalam alkohol.



- Identifikasi Ni

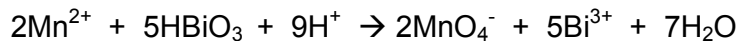
Buat larutan menjadi basa dengan penambahan NH_3 . Jika pada penambahan ini terbentuk endapan hidroksida besi dan mangan, sentrifus dan dekantasi. Pada filtrat yang tidak berwarna ditambahkan dimetil

glioksim. Endapan merah dari $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (Ni-dimetil glioksim) menunjukkan adanya Ni.



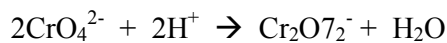
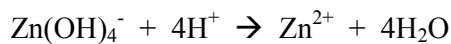
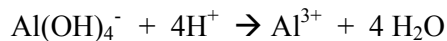
- Identifikasi Mn

Mangan dapat diidentifikasi dengan mengoksidasi Mn^{2+} menjadi MnO_4^- yang berwarna ungu dengan natrium bismutat (NaBiO_3) dalam asam nitrat.

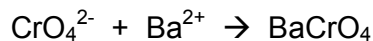


- Pemisahan dan Identifikasi Sub golongan Al

Pada filtrat hasil pemisahan dengan sub golongan besi, penambahan asam nitrat akan memberikan reaksi berikut:



Jika terdapat kromat warna larutan berubah menjadi jingga dengan terbentuknya dikromat. Penambahan amonium hidroksida lebih lanjut akan membentuk endapan putih yang menunjukkan adanya Al. Sedangkan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan Zn^{2+} akan menjadi CrO_4^{2-} dan $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Identifikasi Cr dapat dilakukan dengan BaCl_2 memberikan endapan kuning barium kromat.



Identifikasi Zn dapat dilakukan dengan kertas difeniltiokarbazon atau kertas ditizhone memberikan warna merah keunguan menunjukkan adanya Zn.

Kation golongan 4: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ dan NH_4^+

- Pemisahan dan Identifikasi Ba

Barium sulfat merupakan garam sulfat yang sangat tidak larut dengan air, sedangkan kalsium agak larut, dan kation logam lainnya larut dalam air. Pemisahan barium dengan kation lainnya berdasarkan hal tersebut. Penambahan amonium sulfat akan memberikan endapan putih jika terdapat barium. Uji selanjutnya dapat dilakukan dengan uji nyala memberikan warna hijau kekuningan.

- Pemisahan dan Identifikasi Ca

Pemisahan kalsium dengan kation lainnya berdasarkan kelarutan garam kalsium oksalat yang sangat tidak larut dalam air, sedangkan kation lainnya mudah larut. Jika kalsium ada endapan putih kalsium oksalat akan terbentuk pada penambahan amonium oksalat. Larutan dibuat basa untuk mencegah kelarutan garam oksalat.

- Pemisahan dan Identifikasi Mg

Magnesium diendapkan dengan Na_2HPO_4 dalam keadaan basa menjadi magnesium amoniumphosfat dengan reaksi berikut:

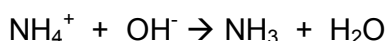


Karena endapan putih fosfat dari kation lain juga dapat terbentuk maka perlu dilakukan identifikasi lebih lanjut. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan pereaksi magneson I (p-nitribensenazoresorsinol) atau magneson II (p-nitrobense- α -nftol) dengan penambahan basa NaOH. Ion OH^- dari basa akan bereaksi dengan Mg^{2+} membentuk endapan putih hidroksida $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Hidroksida tersebut akan bereaksi dengan pereaksi magneson atau mengabsorbsinya sehingga menjadi berwarna biru.

- Pemisahan dan Identifikasi Na^+ , K^+ , NH_4^+

Uji nyala dapat dilakukan untuk menguji adanya Na^+ dan K^+ dimana Na^+ akan memberikan warna nyala kuning dan K^+ warna merah keunguan. Warna nyala dari kalium dapat tertutupi jika terdapat natrium, karena itu diperlukan kaca kobalt untuk melihat warna nyala kalium tersebut. Uji spesifik dapat dilakukan untuk Na^+ dengan menggunakan pereaksi seng uranil asetat membentuk endapan kuning $[\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_9]$. Sedangkan untuk K^+ dapat dilakukan dengan pereaksi natrium heksanitrikobaltat (III) memberikan endapan kuning $[\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6]$ Ion amonium juga memberikan reaksi yang serupa dengan K^+ sehingga harus dihilangkan terlebih dulu dengan cara pemanasan.

NH_4^+ dapat diketahui dengan memanaskan larutan sampel asli dengan NaOH 6 M.



Bau gas amoniak yang khas menunjukkan adanya kation ini. Gas tersebut merubah lakmus merah menjadi biru.

ANALISIS ANION

Analisis anion tidak jauh berbeda dengan analisis kation, hanya saja pada analisis anion tidak memiliki metode analisis standar yang sistematis seperti analisis kation. Uji pendahuluan awal pada analisis anion juga berdasarkan pada sifat fisika seperti warna, bau, terbentuknya gas, dan kelarutannya. Beberapa anion menghasilkan asam lemah volatil atau dioksidasi dengan asam sulfat pekat seperti dapat dilihat pada tabel berikut.

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	$2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

Anion lainnya tidak memberikan reaksi dengan asam sulfat pekat dalam keadaan dingin, tetapi nitrat bereaksi menghasilkan uap coklat dari NO_2 yang dihasilkan, dan asetat memberikan bau khas cuka jika direaksikan dengan asam sulfat pekat.

Umumnya anion dibagi menjadi 3 golongan, yaitu:

- a. 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-}
- b. golongan halida : Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}
- c. golongan nitrat : NO_3^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$.

Garam BaSO_4 , BaSO_3 , $\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3$, BaCr_2O_4 , $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, BaCO_3 , BaC_2O_4 , $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ tidak larut dalam air kondisi basa, sedangkan garam barium anion lainnya mudah larut. Berdasarkan sifat tersebut maka pemisahan dan identifikasi untuk golongan sulfat dapat dilakukan dengan penambahan pereaksi BaCl_2 . Kecuali barium kromat yang berwarna kuning, garam barium lainnya berwarna putih.

Jika larutan sampel diasamkan dengan asam nitrat dan ditambahkan perak nitrat maka hanya golongan anion halida yang akan mengendap sebagai garam perak, yaitu: AgCl (putih), AgBr (kuning), AgI (kuning muda), Ag_2S (hitam).

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

Jika sampel mengandung beberapa kation maka uji pendahuluan di atas tidak cukup untuk menentukan ada atau tidaknya suatu anion. Karena itu setelah pengujian pendahuluan dilakukan maka perlu juga dilakukan uji spesifik untuk tiap anion.

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.

Latihan soal

1. Larutan sampel diketahui mengandung ion Cu dan Ni masing-masing 0,1 M. Jika diberikan pereaksi H_2S dengan konsentrasi $\text{S}^{2-} 1 \times 10^{-20}$, apakah keduanya akan mengendap?
2. Lengkapi tabel berikut:

Kation	Golongan analisis	Pereaksi pengendap	Endapan yang terbentuk
Hg^{2+}			
Bi^{3+}			

Fe ²⁺			
Al ³⁺			

3. Larutan yang mengandung kation golongan 1 dengan HCl memberikan endapan putih yang larut seluruhnya saat dipanaskan. Jelaskan ion apa yang ada dan tidak ada dalam sampel tersebut?
4. Lengkapi tabel berikut:

Kation/anion	Pereaksi uji	Hasil pengamatan
Ba ²⁺	Uji nyala	
Ca ²⁺	Uji nyala	
	NH ₃	Endapan abu-abu
Ni ²⁺	DMG	
	Asam sulfat pekat	Gelembung, tdk berwarna, tdk berbau
	Barium klorida	Endapan putih

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

Pustaka

- Masterton, W.L., et al. Chemical principle. Ed 5. Saunders College Publ. 1990
- Zumdahl, S.S., et al. Chemistry. D.C Heath and Cmp. 1990.