

Sintesis Dan Karakterisasi Senyawa Kompleks dari Perak Asetat dan 1,4-Bis (Difenilfosfino) Butana dengan Stoikiometri 2:1

Maria Ulfa Supriyanto, Effendy*, Fariati

Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang No. 5 Malang, Jawa Timur, Indonesia *Penulis korespondensi, Surel: effendi.fmipa@um.ac.id

Paper received: 02-05-2022; revised: 16-05-2022; accepted: 31-05-2022

Abstract

Reaction of silver acetate (AgCH₃COO) and 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb) with 2 : 1 stoichiometry produce colorless crystals, prismatic, and melted at 149-150°C, indicating the compound is new and pure. Results of *EDX* analysis gives an empirical formula $C_{16}H_{17}AgO_2P$. Electrical conductivity and qualitative acetate ion test incidated that the compound is molecular. Result of characterization give chemical formula $[Ag_2(O_2C-CH_3)_2(dppb)]$. Three possible structures of these compound are $[Ag_2(O_2CCH_3)_2(dppb)]_2$ with trigonal planar geometry, $[(AgCH_3COO)_2(dppb)]_2$ with distorted trigonal planar geometry, and $[Ag_2(O_2CCH_3)_2(dppb)]_2$ with distorted tetrahdral geometry. Free energy of the compound is -417, -417 and -439 kJ/mole respectively. Accepted structure is $[Ag_2(O_2C-CH_3)_2(dppb)]_2$ with distorted tetrahedral geometry around the central atom and having the lowest free energy. This structure resembles $[Ag_2(O_2CCH_3)_2(dppb)]_2$.

Keywords: coordination compound; silver acetate; 1,4-bis(diphenylphosphino)butane

Abstrak

Reaksi antara perak asetat (AgCH₃COO) dan 1,4-bis(difenilfosfino)butana (dppb) dengan stoikiometri 2 : 1 menghasilkan kristal-kristal tidak berwarna, berbentuk prisma, dan melebur pada suhu 149-150°C, yang menunjukkan senyawa tersebut baru dan murni. Hasil analisis *EDX* memberikan rumus empiris C₁₆H₁₇AgO₂P. Hasil uji daya hantar listrik (DHL) dan uji kualitatif ion asetat mengindikasikan senyawa kompleks yang diperoleh adalah senyawa molekuler. Berdasarkan hasil karakterisasi kimia yang memenuhi adalah [Ag₂(O₂CCH₃)₂(dppb)]. Kompleks tersebut memiliki tiga kemungkinan struktur yaitu [Ag₂(O₂CCH₃)₂(dppb)] dengan geometri trigonal planar, [Ag₂(O₂CCH₃)₂(dppb)]₂ dengan geometri trigonal planar terdistorsi, dan [Ag₂(O₂CCH₃)₂(dppb)]₂ dengan geometri terahedral terdistorsi. Struktur tersebut memiliki energi bebas per ikatan berturut-turut sebesar -417, 417, dan -439 kJ/mol. Struktur yang diterima adalah [Ag₂(O₂CCH₃)₂(dppb)]₂ dengan geometri tetrahedral terdistorsi di sekitar atom pusatnya dan memiliki energi bebas per ikatan terendah. Struktur ini isostruktur dengan [Ag₂(O₂CCH₃)₂(dppf)]₂.

Kata kunci: senyawa koordinasi; perak asetat; 1,4-bis(difenilfosfino)butana

1. Pendahuluan

1,n-bis(difenilfosfino)alkana merupakan salah satu ligan fosfina bidentat yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan garam perak. Interaksi antara garam perak dengan ligan fosfina bidentat menarik untuk diteliti karena senyawa kompleks yang dihasilkan dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi aldol Mukaiyama (Ohkouchi *et al.*, 2001) dan menunjukkan aktivitas antitumor (Berners-Price *et al.*, 1988). Senyawa kompleks dari garam perak dan ligan fosfina bidentat yang telah disintesis dan diketahui aktivitas antitumornya yaitu [Ag(dppe)₂]NO₃, {dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etana}. Kompleks tersebut aktif melawan sel tumor sarkoma retikulum M5076, melanoma B16, dan leukemia ip P388 pada tikus.

Ligan 1,n-bis(difenilfosfino)alkana yang lain yaitu 1,4-bis(difenilfosfino) butana (dppb). Dua atom donor P pada dppb dipisahkan oleh lima ikatan sigma. Ligan fosfina bidentat dengan jarak antara dua atom donor lebih dari empat ikatan sigma seperti dppb cenderung berlaku sebagai ligan jembatan. Contoh senyawa kompleks dari perak(I) dan dppb pada stoikiometri 1 : 1 yaitu [Ag(μ -dppb)]₂(NO₃)₂ (Ruina *et al.*, 1996), [Ag(OSO₂CH₃)(dppb)]₂ (Pettinari *et al.*, 2009), dan [Ag(OClO₃)(dppb)]₂ (Effendy *et al.*, 2005). Senyawa kompleks [Ag(OClO₃)(dppb)]₂ isostruktur dengan [AgBr(dppb)]₂, [AgI(dppb)]₂, [AgCN(dppb)]₂, dan [Ag(OCF₃CO)(dppb)]₂ (Effendy *et al.*, 2005).

Contoh senyawa kompleks dari perak(I) dan dppb pada stoikiometri 2 : 1 yaitu $[Ag_2(\mu - O_2CC_2F_5-O,O')_2(dppb)]_2$ (Szymañska *et al.*, 2007). Garam perak yang mirip dengan perak pentafluoropropionat adalah perak asetat. Keduanya merupakan senyawa ionik yang disusun dari kation sederhana dan anion asam organik. Ion pentafluoropropionat dan asetat memiliki atom donor oksigen yang dapat menyumbangkan pasangan elektron bebas kepada atom pusat perak(I) membentuk ikatan kovalen koordinasi. Ion pentafluoropropionat dan asetat memiliki perbedaan sifat basa pada anionnya. Ion asetat merupakan basa yang lebih kuat daripada ion pentafluoropropionat. Perbedaan tersebut disebabkan oleh substituen yang berdekatan dengan gugus karboksil. Ion asetat memiliki gugus metil sebagai gugus pendorong elektron yang dapat menyebabkan atom donor oksigen pada ion asetat lebih kaya elektron dibandingkan pada ion pentafluoropropionat. Oleh karena itu, senyawa kompleks dari perak asetat dengan ligan yang sama kemungkinan menghasilkan senyawa kompleks yang berbeda strukturnya.

Senyawa kompleks dari perak asetat dan dppb dengan stoikiometri 2 : 1 belum pernah disintesis. Oleh karena itu, untuk menambah ragam senyawa kompleks serta mengetahui pola koordinasi ion asetat perlu dilakukan "Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks dari Perak Asetat dan 1,4-Bis(difenilfosfino)butana dengan Stoikiometri 2 : 1".

2. Metode

2.1. Sintesis Perak Asetat

Garam AgCH₃COO disintesis dengan metode yang dikembangkan oleh Judd (1974). Larutan AgNO₃ 2,5 mL (0,4247 g; 2,5 mmol) dalam air ditambahkan ke dalam 2,5 mL larutan CH₃COONa (0,2051 g; 2,5 mmol) dalam air. Endapan putih disaring dengan kertas saring kemudian dicuci dengan air dan dikeringkan di dalam desikator. Garam hasil sintesis dikarakterisasi dengan uji titik lebur, uji kualitatif ion perak(I), dan uji kualitatif ion asetat.

2.2. Sintesis Senyawa Kompleks dari AgCH₃COO dan Dppb

Senyawa kompleks dari AgCH₃COO dan dppb dengan stoikiometri 2 : 1 dalam pelarut metanol disintesis dengan cara menambahkan AgCH₃COO (0,034 g; 0,1 mmol) ke dalam dppb (0,050 g; 0,2 mmol). Campuran digetarkan dengan ultrasonik selama ±60 menit. Endapan yang tidak larut disaring dengan kertas saring. Filtrat ditampung dalam tabung reaksi dan ditutup aluminium foil berlubang kemudian diuapkan perlahan pada suhu kamar hingga terbentuk kristal.

2.3. Karakterisasi Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Karakterisasi senyawa kompleks hasil sintesis meliputi uji titik lebur, analisis *SEM-EDX*, uji daya hantar listrik (DHL), uji kualitatif ion asetat, dan *Gaussian* 09W. Uji titik lebur untuk mengetahui kemurnian dan kebaruannya. Hasil analisis *SEM* (*Scanning Electron microscopy*) memberikan informasi bentuk permukaan kristal. Hasil analisis *EDX* (*Energy Dispersive X-Rays* untuk memperoleh rumus empiris senyawa. Uji DHL dan analisis kualitatif ion asetat untuk menentukan senyawa kompleks bersifat ionik atau molekuler. Berdasarkan hasil karakterisasi, rumus kimia senyawa kompleks dapat ditentukan dan strukturnya dapat diprediksis. Struktur yang diterima adalah struktur dengan energi bebas terendah berdasarkan perhitungan dengan program *Gaussian* 09W.

3. Hasil dan Pembahasan

Reaksi antara perak asetat dan dppb dengan stoikiometri 2 : 1 menghasilkan kristalkristal tidak berwarna, berbentuk prisma, tidak sensitif terhadap udara, dan cahaya. Senyawa tersebut tidak berwarna karena atom pusat Ag(I) memiliki orbital

d yang terisi penuh elektron. Foto kristal senyawa kompleks hasil sintesis diberikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Foto Kristal Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Hasil pengukuran titik lebur reaktan dan kristal senyawa kompleks hasil sintesis diberikan pada Tabel 1.

Tabel 1. I	Data Titik Lebur	Reaktan dan	Kristal Senvaw	va Komplek	s Hasil Sintesis
I ubci Ii I	Jutu Hittin Debui	neunum uum	in istai senyun	a nompion	5 masm bineesis

Senyawa	Titik Lebur (°C)
AgCH ₃ COO	170
Dppb	134-136
Senyawa Kompleks	149-150

Senyawa hasil sintesis merupakan senyawa yang berbeda dengan garam dan ligan. Senyawa tersebut juga merupakan senyawa murni karena memiliki rentang titik lebur kurang dari 2°C.

Analisis menggunakan instrumen *SEM-EDX* (*FEI Inspect S-50-AMETEK*) memberikan informasi mengenai bentuk permukaan kristal dan komposisi atom-atom penyusun kristal baik secara kualitatif maupun kuantitatif.



Gambar 2. Hasil SEM Senyawa Kompleks Hasil Sintesis dengan Perbesaran 100x

Spektrum *EDX* memberikan informasi komposisi unsur penyusun senyawa kompleks hasil sintesis baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Data kualitatif berupa unsur penyusun senyawa kompleks sedangkan data kuantitatif berupa persentase atom (%At) dan massa (%Wt) unsur penyusun senyawa kompleks. Analisis *EDX* tidak dapat mendeteksi H, He, dan Li (Heath, 2015). Persentase atom dan massa dapat digunakan untuk mengetahui perbandingan mol tiap unsur sehingga didapatkan prediksi rumus empiris.



Gambar 3. Spektrum EDX Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Spektrum *EDX* pada Gambar 3 memberikan informasi kualitatif unsur penyusun senyawa kompleks. Kompleks hasil sintesis disusun dari C, Ag, O, dan P. Komposisi atom-atom penyusun senyawa kompleks hasil analisis *EDX* dan teoritis ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Kom	posisi Atom-Ato	m Penyusun S	Senyawa Kom	pleks Hasil An	alisis <i>EDX</i> dan '	Teoritis

Unsur	Wt(%)		At(%)	
	EDX	Teoritis	EDX	Teoritis
С	36,30	52,94	68,75	80
0	9,48	8,81	13,48	10
Р	12,10	8,53	8,89	5
Ag	42,13	29,72	8,89	5

Berdasarkan hasil *EDX* pada Tabel 2 kompleks hasil sintesis memiliki perbandingan persentase atom C:Ag:O:P sebesar 7,73:1:1,52:1. Perbandingan persentase atom C:Ag:O:P secara teoritis yaitu 16:1:2:1. Perbandingan persentase atom C dan O tidak sesuai teoritis karena instrumen *EDX* bekerja baik untuk energi diatas 2 keV sedangkan C-K α 0,285 keV dan O-K α 0,533 keV (Heath, 2015). Perbandingan persentase atom yang dipakai yaitu Ag:P sebesar 1:1. Perbandingan ini membuktikan bahwa senyawa kompleks tersebut merupakan hasil reaksi antara garam AgCH₃COO dan dppb. Rasio persentase atom Ag:P menghasilkan rumus empiris C₁₆H₁₇AgO₂P. Berdasarkan rumus empiris tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa kompleks ionik atau molekuler dengan stoikiometri 2:1.

Hasil pengukuran DHL dilakukan untuk menentukan senyawa kompleks bersifat ionik atau molekuler. Nilai DHL larutan senyawa kompleks dibandingkan dengan DHL garam dan pelarut. Hasil uji DHL pelarut, larutan AgCH₃COO, dan larutan senyawa kompleks ditunjukkan pada Tabel 3.

Larutan	Konsentrasi (M)	Nilai DHL (µS/cm)
Metanol	-	1,66
Perak Asetat	0,001	12,94
Kompleks Hasil Sintesis	0,001	3,80

Hasil pengukuran DHL pada Tabel 3 menunjukkan bahwa DHL senyawa kompleks mendekati DHL pelarut. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa kompleks hasil sintesis merupakan kompleks molekuler. Hasil negatif uji kualitatif ion asetat menguatkan data hasil pengukuran DHL bahwa senyawa hasil sintesis merupakan senyawa kompleks molekuler. Hasil uji negatif karena ion asetat terikat pada atom pusat atau bertindak sebagai ligan, akibatnya tidak dapat bereaksi dengan pereagen FeCl₃. Hasil analisis kualitatif ion asetat ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Hasil Uji Kualitatif Ion Asetat Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Berdasarkan hasil analisis *EDX*, uji DHL, dan uji kualitatif ion asetat senyawa yang dihasilkan merupakan senyawa kompleks molekuler dengan stoikiometri 2 : 1. Rumus kimia yang memenuhi adalah [($Ag_2C(O_2CCH_3)_2(dppb)$]]. Kompleks tersebut memiliki tiga kemungkinan struktur yaitu [$Ag_2(\mu-O_2CCH_3-O,O')_2(\mu-dppb)$] dengan geometri trigonal planar, [$Ag_2(\mu-O_2CCH_3-O,O')_2(\mu-dppb)$]_2 dengan geometri trigonal planar terdistorsi, [$Ag_4(\mu-O_2CCH_3-O,O')_2(\mu-dppb)$]

 $O_2CCH_3)_2(\mu_3-O_2CCH_3)_2(\mu-dppb)_2]_2$ dengan geometri tetrahedral terdistorsi. Kemungkinan struktur senyawa kompleks ditunjukkan pada Gambar 5 (a), (b), dan (c).



Gambar 5. Kemungkinan Struktur Senyawa Kompleks

Model Gaussian 09W dari Prediksi Struktur Senyawa Kompleks Molekuler

- 1. $[Ag_2(\mu-O_2CCH_3-O,O')_2(\mu-dppb)]$ dengan Geometri Trigonal Planar di Sekitar Atom Pusatnya.
- 2. Model Gaussian 09W dari Prediksi Struktur Senyawa Kompleks Molekuler
- 3. [Ag₂(μ-O₂CCH₃-O,O')₂(μ-dppb)]₂ dengan Geometri Trigonal Planar Terdistorsi di Sekitar Atom Pusatnya
- 4. Model Gaussian 09W Prediksi Struktur Senyawa Kompleks Molekuler
- [Ag₄(μ-O₂CCH₃)₂(μ₃-O₂CCH₃)₂(μ-dppb)₂]₂ dengan Geometri Tetrahedral Terdistorsi di Sekitar Atom Pusatnya

Tabel 4. Energi Bebas Tiga Kemungkinan Struktur Senyawa Kompleks Hasil Sintesis Berdasarkan Hasil Perhitungan *Gaussian* 09W.

Rumus Kimia	Energi Bebas	Energi Bebas	
		per Ikatan (kJ/mol)	
$[Ag_2(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu-dppb)]$	-32.942	-417	
$[Ag_2(\mu-O_2CCH_3-O,O')_2(\mu-dppb)]_2$	-65.866	-417	

$[\Lambda_{\alpha}(\mu_{-}\Omega_{0}CCH_{0})_{\alpha}(\mu_{-}\Omega_{0}CCH_{0})_{\alpha}(\mu_{-}dnnh)_{0}]$	-65 863	_/.20	
$[Ag_4(\mu-02CCII3)2(\mu 3-02CCII3)2(\mu-uppb)2]$	-03.003	-439	

Hasil perhitungan energi bebas menggunakan *Gaussian* 09W pada Tabel 4 menunjukkan bahwa prediksi struktur $[Ag_4(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu_3-O_2CCH_3)_2(\mu-dppb)_2]$ memiliki energi bebas per ikatan paling kecil sehingga senyawa kompleks hasil sintesis lebih stabil dengan struktur yang dimodelkan pada Gambar 5 (c).

Jumlah elektron dari atom pusat ditambah dengan elektron yang didonorkan oleh liganligan disebut bilangan atom efektif (EAN). Apabila harga EAN sama dengan jumlah elektron pada atom gas mulia dikatakan aturan EAN terpenuhi. Molekul yang memenuhi aturan EAN cenderung lebih stabil daripada molekul yang tidak memenuhi aturan EAN. Jumlah elektron atom pusat dan ligan pada struktur prediksi pada Gambar 5 (a), (b), dan (c) berturut-turut yaitu 52 elektron, 52 elektron, dan 54 elektron. Struktur prediksi 5 (c) lebih stabil karena pada setiap atom pusatnya terdapat 54 elektron sama dengan elektron pada Xenon.

Senyawa kompleks hasil sintesis diprediksi yaitu $[Ag_4(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu_3-O_2C CH_3)_2(\mu-dppb)_2]$ dengan geometri tetrahedral terdistorsi di sekitar atom pusatnya. Struktur tersebut dipilih karena memiliki energi bebas per ikatan terendah dan pada setiap atom pusatnya terdapat 54 elektron sama dengan elektron pada atom gas mulia. Struktur tersebut memiliki kemiripan dengan struktur kompleks $[Ag_4(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu_3-O_2CCH_3)_2(\mu-dppf)_2]$ (Hor *et al.*, 1992). Data panjang ikatan rata-rata senyawa kompleks $[Ag_4(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu_3O_2CCH_3)_2(\mu-dppf)_2]$ dan $[Ag_4(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu_3-O_2C CH_3)_2(\mu-dppf)_2]$ diberikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Panjang Ikatan Rata-Rata Struktur Senyawa Kompleks [Ag₄(μ-O₂CCH₃)₂(μ₃-O₂C CH₃)₂(μ-dppf)₂] (Hor *et al.*, 1992) dan [Ag₄(μ-O₂CCH₃)₂(μ₃-O₂CCH₃)₂(μ-dppb)₂] Hasil Analisis *Gaussian* 09W

Parameter	$[Ag_4(\mu-0)CCH_3]_2$	$[Ag_4(\mu-\Omega_2CCH_3)_2]$
i urumeter	$(\mu_2 - \Omega_2 C C H_2)_2 (\mu_2 - dnnfl_2)$	$(\mu_2 - \Omega_2) C(H_2)_2 (\mu_2 - dnnh)_2$
	(µ3=0200113)2(µ=upp1)2]	(µ3=0200113)2 (µ=uppb)2]
	(Hor <i>et al.</i> , 1992)	
Panjang Ika	tan (Å)	
<ag-p></ag-p>	2,36	2,33
<ag-0></ag-0>	2,40	2,40

Panjang ikatan rata-rata Ag-P pada senyawa kompleks $[Ag_4(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu_3-O_2C-CH_3)_2(\mu-dppf)_2]$ (Hor *et al.*, 1992) lebih panjang daripada panjang ikatan rata-rata Ag-P pada senyawa kompleks $[Ag_4(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu_3O_2CCH_3)_2(\mu-dppb)_2]$. Berdasarkan hal tersebut dppf merupakan ligan yang lebih ruah daripada dppb.

4. Simpulan

Sintesis senyawa kompleks dari perak asetat dan 1,4-bis(difenilfosfino) butana dengan stoikiometri 2 : 1 menghasilkan kristal-kristal tidak berwarna, berbentuk prisma, dan melebur pada suhu 149-150°C. Senyawa kompleks hasil sintesis merupakan kompleks molekuler dengan rumus kimia [(AgO₂CCH₃)(dppb)]₂. Geometri di sekitar atom pusat yaitu tetrahedral terdistorsi. Ion asetat berlaku sebagai ligan jembatan antara tiga atom pusat. Ion asetat lainnya berlaku sebagai ligan sepit-jembatan antara dua atom pusat. Metode yang digunakan pada penelitian ini hanya mampu menentukan prediksi struktur senyawa kompleks, struktur senyawa kompleks

yang lebih akurat dapat diketahui dengan analisis menggunakan metode kristal tunggal-XRD (XRD-*single crystal*).

Daftar Rujukan

- Berners-Price, S. J., Johnson, R. K., Giovenella, A. J., Faucette, L. F., Mirabelli, C. K., & Sadler, P. J. (1988). Antimicrobial and anticancer activity of tetrahedral, chelated, diphosphine silver (I) complexes: comparison with copper and gold. *Journal of inorganic biochemistry*, 33(4), 285-295.
- Di Nicola, C., Fianchini, M., Pettinari, C., Skelton, B. W., Somers, N., & White, A. H. (2005). The structural definition of adducts of stoichiometry MX: dppx (1: 1) M= CuI, AgI, X= simple anion, dppx= Ph2P (CH2) xPPh2, x= 3–6. *Inorganica Chimica Acta*, *358*(3), 763-795,
- Hor, T. A., Neo, S. P., Tan, C. S., Mak, T. C., Leung, K. W., & Wang, R. J. (1992). Metal-metal cooperation via 1, 1'bis (diphenylphosphino) ferrocene (dppf). 1. Structurally distinctive silver (I) dppf complexes of nitrato and carboxylato ligands in variable coordination modes. Crystal structures of [Ag (NO3) (dppf)] 2. cntdot. 2CHCl3, [Ag2 (HCO2) 2 (dppf) 3]. cntdot. 2CH2Cl2, [Ag2 (CH3CO2) 2 (dppf)] 2, and Ag2 (C6H5CO2) 2 (dppf). *Inorganic Chemistry*, *31*(22), 4510-4516.
- Heath, J. (2015). Energy Dispersive Spectroscopy. Chichester, John Wiley & Sons, Ltd.
- Judd, M. D., Plunkett, B. A., & Pope, M. I. (1974). The thermal decomposition of calcium, sodium, silver and copper (II) acetates. *Journal of thermal analysis*, *6*, 555-563.
- Ohkouchi, M., Masui, D., Yamaguchi, M., & Yamagishi, T. (2001). Mechanism of silver (I)-catalyzed Mukaiyama aldol reaction: active species in solution in AgPF6-(S)-BINAP versus AgOAc-(S)-BINAP systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 170(1-2), 1-15.
- Pettinari, C., Ngoune, J., Marinelli, A., Skelton, B. W., & White, A. H. (2009). Silver (I) methanesulfonate complexes containing diphosphine ligands: Spectroscopic and structural characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 362(9), 3225-3230.
- Ruina, Y., Yimin, H., Baoyu, X., Dongmei, W., & Douman, J. (1996). Synthesis, structure, and characterization of binuclear silver (I) complexes. *Transition Metal Chemistry*, *21*(1), 28-30.

Vogel, A. I. (1979). Textbook of Macro & Semimicro Qualitative Inorganic Analysis. New York, Longman, Inc.