

L-GLUTAMİK ASİDİN ALTIN(III) VE CIVA(II) KOMPLEKSLERİNİN KARARLILIK SABİTLERİNİN POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ*

THE DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS OF L-GLUTAMIC ACID GOLD(III) AND MERCURY(II) COMPLEXES BY POTENTIOMETRIC METHOD*

Dilek ARSLAN** – Emre DÖLEN**

SUMMARY

The stability constants of the complexes which were formed L-glutamic acid with mercury(II) and gold(III) were determined potentiometrically by using CALVIN-BJERRUM and IRWING-ROSSOTTI methods, in this work. The protonation constants or dissociation constants of the ligand were found as $\log K_1$ or $pK_3 = 9,17$ (NH_3^+); as $\log K_2$ or $pK_2 = 3,95$ (COOH); as $\log K_3$ or $pK_1 = 2,06$ (COOH) at 25 °C and for $I = 0,22$. Also the overall formation constants of complexes were found as $\log \beta_3 = 21,13$ for mercury(II); as $\log \beta_3 = 25,23$ for gold(III) at 25 °C and for $I = 0,22$. The conditional formation constants and the formation pH ranges of complexes were determined. The composition of mercury(II) and gold(III) complexes were determined as Metal/Ligand = 1/3 and discussed.

ÖZET

Bu çalışmada, L-glutamik asidin cıva(II) ve altın(III) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri Calvin-Bjerrum ve Irving-Rossotti yöntemleri kullanılarak potansiyometrik yoldan tayin edildi. Protonlanma ve buna bağlı olarak asit sabitleri; $\log K_1 = pK_3 = 9,17$ (NH_3^+); $\log K_2 = pK_2 = 3,95$ (COOH); $\log K_3 = pK_1 = 2,06$ (COOH) olarak bulundu. Oluşum sabitleri ise $I = 0,22$ ve 25 °C de cıva(II) için $\log \beta_3 = 21,13$; altın (III) için $\log \beta_3 = 25,23$ olarak bulundu. Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri hesaplandı ve buradan kompleksleşmenin ortaya çıktığı pH aralıkları bulundu. Altın(III) ve cıva(II) komplekslerinin bileşimleri Metal/Ligand = 1/3 olarak bulundu ve bunların yapıları tartışıldı.

* VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu'nda (2 – 5 Nisan 1991, Gazimağusa – KKTC) poster bildiri olarak sunulmuştur.

** Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 81010 Haydarpaşa/ İSTANBUL.

GİRİŞ

Amino asitler biyolojik ve biyokimyasal bakımdan büyük önem taşıyan proteinlerin temel yapıtaşı oldukları gibi, biyokimyasal olaylarda da önemli işlevleri vardır. Canlı organizmalarda çeşitli metallerin bulunması amino asitlerin metal komplekslerinin incelenmesi gereğini ortaya çıkarmıştır. Son 20 – 25 yıl içinde amino asitlerin metal kompleksleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmış, bunlardan büyük çoğunluğunun yapıları, kararlılıkları ve kararlılık sabitleri çeşitli yöntemlerle incelenmiştir.

Canlı proteinlerinin başlıca bileşenlerinden olan L-glutamik asidin çeşitli metallerle verdiği kompleksler çeşitli yöntemlerle incelenmiştir.

Bakır(II) ile oluşturduğu kompleksler çeşitli yöntemlerle incelenmiş (1, 2) ve potansiyometrik yöntemle kararlılık sabitleri tayin edilmiştir (3, 4).

Gümüş(I) kompleksi (3), nikel(II) kompleksi (3, 5, 6), çinko(II) kompleksi (3, 5, 7, 8) kadmiyum(II) kompleksi (9, 10), kobalt(II) kompleksi (3, 11, 12, 13, 14), demir(III) kompleksi (3, 14), mangan(II) kompleksi (3, 15), kurşun(II) kompleksi (10, 16) çeşitli yöntemlerle incelenerek kararlılık sabitleri tayin edilmiştir.

Palladyum(II) ve platin(II) ile oluşturduğu kompleksler incelenerek (17 – 21) kararlılıkları kıyaslanmıştır.

Gadolinyum(III), terbiyum(III), disporsiyum(III), holmiyum(III), itriyum(III), lantan(III), neodim(III), praseodim(III), zirkon(IV), toryum(IV), seryum(III) ve kalsiyum(II) ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntemle tayin edilmiştir (3, 22 – 24).

Stronsiyum(II) ile oluşturduğu kompleks çözünürlük yöntemi ile (25), neptünyum(V) ile oluşturduğu kompleks çözücü ekstraksiyon yöntemi ile (26) incelenerek kararlılık sabitleri bulunmuştur.

Çeşitli metal komplekslerinin deaminasyonu tartarik asidin bulunduğu ve bulunmadığı ortamlarda incelenmiştir. Au(III) ün deaminasyonu hızlandırdığı; tartarik asidin kompleksleşme durumunda reaksiyon üzerinde açık bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (27).

Metil-cıva(II) katyonunun kompleksleşmesi raman spektroskopisi ile incelenmiştir. (28). Cıva(II)-etilendiamin ve 2-amino etanol, glisin,

L-lisin, L-histidin, DL-alanin, glutamik asit ve sistein karışım komplekslerinin kararlılıkları etanol içinde, 0,1 M (KNO₃) iyonik kuvvette 30 ve 45 °C de potansiyometrik yöntemle incelenmiştir. (29).

DENEL BÖLÜM

Kullanılan alet ve maddeler

Analitik saflıkta perklorat asidi "Merck", sodyum perklorat "Merck" ve metal çözeltilerinin hazırlanması için tetrakloroaurat(III) asidi ve cıva(II) nitrat "Merck" kullanıldı. Standart 0,1 N NaOH çözeltisi "Titrisol Merck Art. 9959" dan hazırlandı. Metal tuzu çözeltileri hazırlandıktan sonra "Titrisol Merck 9992" 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı. Ligand olarak L-glutamik asit "Merck" kullanıldı.

Potansiyometrik titrasyonlar sırasında pH ölçümleri "Metrohm 654" pH-metre ve buna bağlı cam elektrot yardımı ile yapıldı. Büret olarak "Metrohm Multi-Bürette E485" kullanıldı. Hesaplamalar "ARC Proturbo 88" tipi bilgisayar ile yapıldı.

Protonlanma sabitlerinin tayini

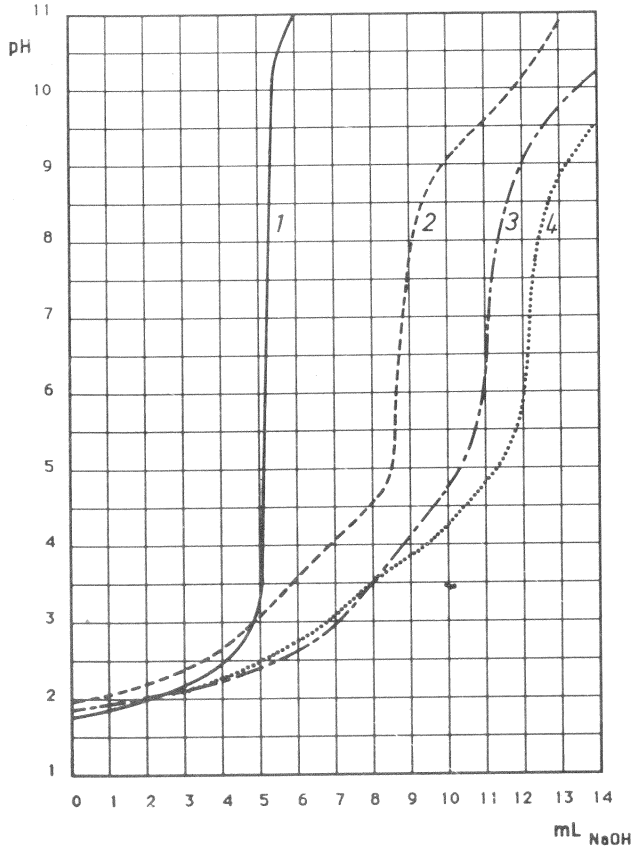
Ligandın protonlanma sabitlerinin bulunması için IRWING ve ROSSOTTI tarafından verilen yöntem (30) uyarınca, HClO₄ ile HClO₄ + Ligand içeren çözeltiler 0,1 N NaOH ile titre edildi. Titrasyon eğrilerinden (Grafik - 1 ; Eğri - 1 ve Eğri - 2) ortalama \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Hesaplama için,

$$\bar{n}_A = y + \frac{(V_1 - V_2)(N + E^\circ)}{(V^\circ + V_1)T_L^\circ} \quad (1)$$

formülü kullanıldı. Burada ;

V° = Başlangıç hacmi	: 25,0 mL
N = Bazın konsantrasyonu	: 0,1000 M
T _L [°] = Toplam ligand konsantrasyonu	: 0,0135 M
E° = HClO ₄ konsantrasyonu	: 0,02 M
y = Verilebilen proton sayısı	: 2

dir.



Grafik - 1 : Potansiyometrik titrasyon eğrileri.

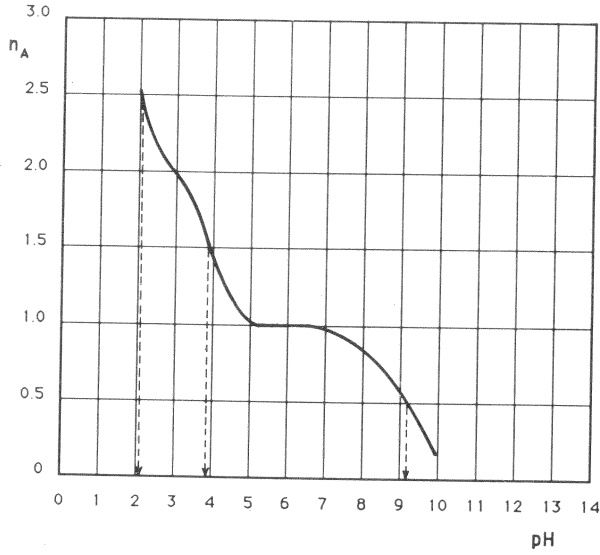
1: 0,1M HClO_4 + 1 M NaClO_4

2: 0,1M HClO_4 + $6,79 \cdot 10^{-2}$ M Glutamik Asit + 1 M NaClO_4

3: 0,1M HClO_4 + $6,79 \cdot 10^{-2}$ M Glutamik Asit + $4,44 \cdot 10^{-2}$ M Hg(II)
+ 1 M NaClO_4

4: 0,1M HClO_4 + $6,79 \cdot 10^{-2}$ M Glutamik Asit + $9,5 \cdot 10^{-3}$ M Au(III)
+ 1 M NaClO_4

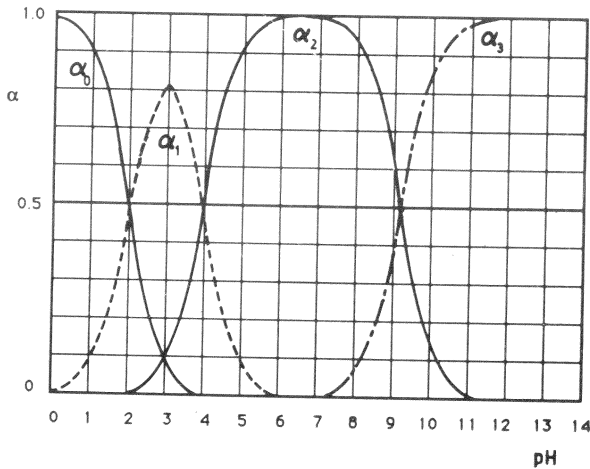
(Grafik - 1) den okunan V_1 ve V_2 hacimleri yardımı ile çeşitli pH değerlerine karşılık olan \bar{n}_A değerleri hesaplandı. Elde edilen değerler yardımı ile $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ grafiği çizildi. (Grafik - 2). Grafikten $\bar{n}_A = 0,5$; 1,5 ve 2,5 değerlerine karşılık gelen logK değerleri okundu.



Grafik - 2 : Ligandın $\bar{n}_A = f(\text{pH})$ eğrisi.

Glutamik asitten türeyen türlerin bağıl bollukları

DeneySEL olarak bulunan asit sabitleri yardımıyla L-glutamik asitten türeyen moleküler ve iyonik türlerin bağıl bolluklarının ortamın pH'ına bağılı olarak değişimi hesaplanarak grafiğı çizildi. (Grafik - 3).



Grafik - 3 : Ligandan türeyen türlerin bağıl bollukları.

Kararlılık sabitlerinin tayini

Ligand + HClO₄ + Metal içeren çözeltiler hazırlanarak standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi ve titrasyon eğrileri çizildi. (Grafik - 1 ; Eğri - 3 ; Eğri - 4).

Kararlılık sabitlerinin hesaplanması için daha önce bulunmuş \bar{n}_A değerleri yardımıyla \bar{n} değerleri ve bulunan \bar{n} değerleri yardımıyla da bunlara karşılık gelen pL değerleri hesaplandı. \bar{n} değerlerinin hesaplanmasında,

$$\bar{n} = \frac{(V_3 - V_2) [N + E^\circ + T_L^\circ (y - \bar{n}_A)]}{(V^\circ + V_2) \cdot \bar{n}_A \cdot T_M^\circ} \quad (2)$$

formülü kullanıldı. Burada :

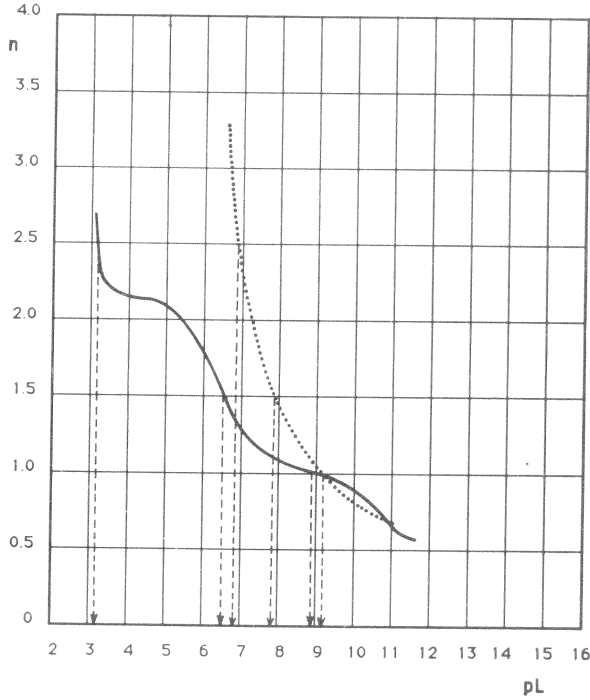
V° = Başlangıç hacmi	: 25 mL
N = Bazın konsantrasyonu	: 0,1000 M
T° _L = Toplam ligand konsantrasyonu	: 0,0135 M
E° = HClO ₄ konsantrasyonu	: 0,02 M
y = Verilebilen proton sayısı	: 2
T° _M = Toplam metal konsantrasyonu [Au(III) = 3,84.10 ⁻³ M ; Hg(II) = 4,44.10 ⁻³ M]	

dir. pL değerlerinin hesaplanmasında ise,

$$pL = \log \left(\frac{1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3}{T_L^\circ - \bar{n} \cdot T_M^\circ} \right) \quad (3)$$

formülü kullanıldı.

Her bir metal için, hesaplanan \bar{n} ve pL değerleri yardımı ile $\bar{n} = f(pL)$ grafikleri çizildi. (Grafik - 4). Grafikte $\bar{n} = 1,5$ ve $\bar{n} = 2,5$ değerlerine karşılık gelen pL değerlerinden komplekslerin logK₂ ve logK₃ kararlılık sabitleri doğrudan bulundu. $\bar{n} = 0,5$ değeri her iki metal için de grafikten okunamadığından $\bar{n} = 1$ değerine karşılık gelen ortalama pL değeri yardımı ile komplekslerin logK₁ kararlılık sabitleri hesaplandı.



Grafik - 4 : Oluşum eğrileri.

— Cıva(II) kompleksi

..... Altın(III) kompleksi

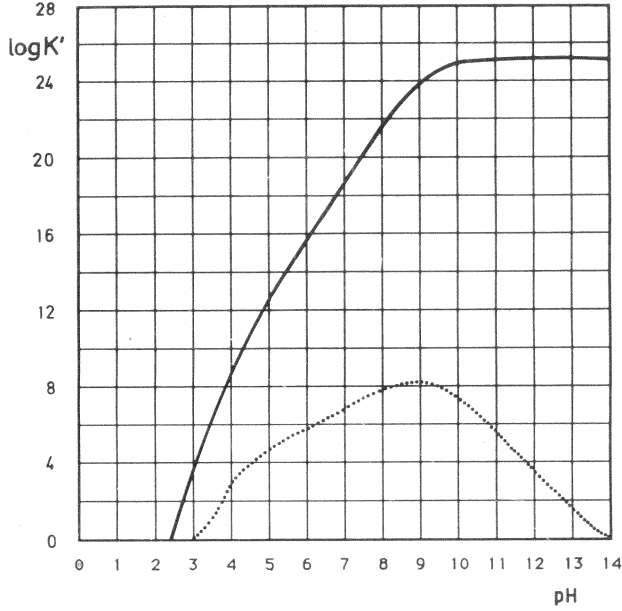
Koşullu oluşum sabitlerinin hesaplanması

Oluşan komplekslerin koşullu oluşum sabitleri,

$$K' = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_3^2 \quad (4)$$

formülü yardımıyla pH a bağlı olarak hesaplandı ve pH a karşı değişimlerinin grafikleri çizildi. (Grafik - 5).

Ortamda, yüksek pH'larda glutamik asit kompleksinin oluşumunu etkileyen glutamik asitten farklı ligand olarak yalnız OH^- bulunduğundan metallerin hidroks kompleksleri göz önüne alınmalıdır. Bu nedenle α_M in hesaplanmasında metallerin hidroks komplekslerinin oluşum sabitleri kullanıldı.



Grafik - 5 : Koşullu oluşum eğrileri.

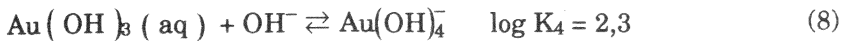
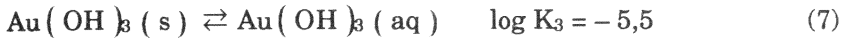
— Cıva(II) kompleksi

..... Altın(III) kompleksi

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3} \quad (5)$$

Buradaki α_3 değeri, glutamik asitten türeyen türlerin bağlı bolluklarının pH a bağlı değişimlerinin grafiğinden (Grafik - 3) bulundu.

Hesaplamalar yapılırken altın(III) için;



dengeleri (31) göz önüne alınarak ;

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + K_3 [\text{OH}^-]^3 + K_3 \cdot K_4 [\text{OH}^-]^4 + K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 [\text{OH}^-]^5} \quad (10)$$

olarak düzenlendi.

SONUÇ VE TARTIŞMA

L–glutamik asidin protonlanma sabitleri ile bunlara bağlı olarak asit sabitleri : $\log K_1 = pK_3 = 9,17$ (NH_3^+) ; $\log K_2 = pK_2 = 3,95$ (COOH) ve $\log K_3 = pK_1 = 2,06$ (COOH) olarak bulundu. (Grafik – 2).

Bulunan pK değerleri literatürde verilen $pK_1 = 2,19$ (COOH) ; $pK_2 = 4,25$ (COOH) ; $pK_3 = 9,67$ (NH_3^+) değerleri ile uyum içinde olmakla birlikte bunlardan biraz daha düşüktür. Bu fark oldukça yüksek bir iyonik kuvvette ($I = 0,22$) çalışılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Titrasyon eğrileri (Grafik – 1) incelendiğinde (L + HClO_4) eğrisi ile (L + HClO_4 + Metal) eğrilerinin birbirinden belirgin biçimde ayrıldığı yani kuvvetli bir kompleksleşmenin ortaya çıktığı görülmektedir. Altın(III) içeren çözeltinin titrasyonu sırasında, çözeltinin başlangıçta çok açık sarı olan rengi titrasyonun sonuna doğru daha da açılmakta ve herhangi bir çökelti oluşmamaktadır. Cıva(II) içeren çözeltinin titrasyonu sırasında başlangıçta renksiz ve saydam olan çözeltide $\text{pH} = 2,2 - 2,3$ dolayında beyaz bir çökelti olmakta ancak bu çökelti $\text{pH} = 4,6 - 4,7$ dolayında çözünmeye başlayarak $\text{pH} = 8,3$ de çözelti bütünü ile saydam olmaktadır.

Cıva(II) ve altın(III) komplekslerine ilişkin olarak çizilen $\bar{n} = f(\text{pL})$ oluşum eğrilerinden bulunan arabasamak oluşum sabitleri (Çizelge – 1) de gösterilmiştir.

Çizelge – 1 : Altın(III) ve cıva(II) komplekslerinin oluşum sabitleri.

Metal	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log \beta_3$
Hg(II)	11,478	6,502	3,15	21,13
Au(III)	10,475	7,875	6,875	25,23

Ortamda L-glutamik asit ile yarışan tek ligandın OH^- olduğu varsayılarak hesaplanıp çizilen koşullu oluşum eğrilerinden (Grafik-4) bulunan kompleksleşme pH aralıkları, koşullu oluşum sabitlerinin maksimum değerleri ve bu değerlere karşılık olan pH değerleri (Çizelge - 2) de verilmiştir.

Çizelge - 2 : Koşullu oluşum sabitleri.

Metal	Kompleksleşme pH aralığı	$\log K'$ 'nün max. olduğu pH	$\log K'_{\max}$
Hg(II)	3,0 - 14,0	8,0 - 9,5	8,25
Au(III)	2,5 - 14,0	10,0 - 14,0	25,23

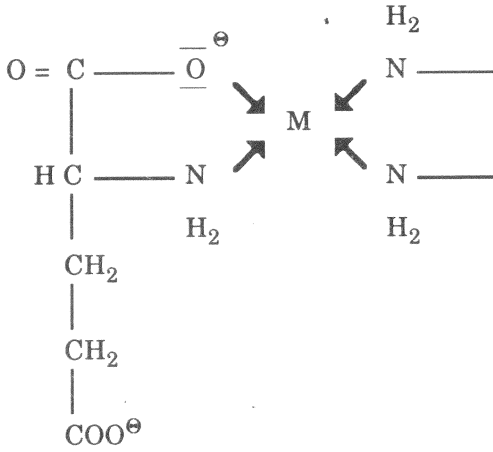
Altın(III) için koşullu oluşum sabiti $\text{pH} = 10$ da maksimum olmakta ve bu konumunu $\text{pH} = 14$ e dek korumaktadır. Bu durum $\text{pH} = 10$ dan daha yüksek olan ortamlarda OH^- iyonunun kompleks oluşumunu etkilemediğini göstermektedir. $\log K'$ nün maksimum değerinin $\log \beta_3$ değerine eşit olması da bunun kanıtıdır.

Oluşabilecek kelat halkalarının büyüklükleri göz önüne alındığında, L-glutamik asidin iki dişli bir ligand olarak davranabileceği, üç dişli bir ligand olarak davranması durumunda kararsız ve oluşumu güç olan 7 üyeli bir kelat halkasının oluşması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Oluşum eğrilerinde \bar{n} değerlerinin 3,5 in altında kalması ve üçer tane arabasamak oluşum sabitinin bulunması oluşan komplekslerin bileşimlerinin Metal/Ligand = 1/3 olduğunu göstermektedir. Daha önce incelenmiş olan ve koordinasyon sayıları 6 olan metaller için bu oran 1/1 veya 1/2 olarak bulunmuştur(3). Bu kompleksler için kelat halkalarının oluşumu söz konusudur. Koordinasyon sayıları 4 olan altın(III) ve cıva (II) durumunda bir metal atomunun üç tane ligand bağlayabilmesi için ya her üç ligandın da tek dişli ($-\text{NH}_2$) olarak davranması ve dördüncü koordinasyon yerinin ortamın pH ına bağlı olarak H_2O veya OH^- tarafından doldurulması, ya da bir ligandın iki dişli ($-\text{NH}_2$ ve $-\text{COO}^-$) ve geriye kalan iki ligandın bir dişli ($-\text{NH}_2$) olarak davranması gereklidir. Gerek altın(III) ve gerekse cıva(II) kompleksleri için $\log K_1$

değerlerinin yüksek olması burada bir kelat halkasının varlığını düşündürmektedir. Buna göre komplekslerin yapısı için yukarıda belirtilen ikinci durumun geçerli olduğu söylenebilir.

Altın(III) kompleksleri için kare düzlem ve cıva(II) kompleksleri için de tetrahedral uzaysal yapıların varlığı göz önüne alınarak oluşan komplekslerin yapılarının aşağıdaki biçimde olduğu düşünülebilir:



KAYNAKLAR

1. Roshal, E.R. ; Demina, N.G.; Sholin, A.F.; Romyantsev, N.F. : *Khim. Farm. Zh.*, **14** (1), 110–14 (1980) ; C.A. : **92**, 193791q (1980).
2. Shtyrlin, V.G. ; Zilberman, Y.E. ; Zakharov, A. V. ; Evgeneva, I. I. : *Zh. Neorg. Khim.*, **27** (9), 2291–5 (1982) ; C.A. : **97**, 169815h (1982).
3. Girdhar, H.L.; Shamah, P. ; Puri, M.K. : *Indian J. Chem.*, **14A** Dec., 1021–2 (1976).
4. Ebe, B. M. : *Anais Faculdade farm. eodontol., Univ. Sao Paulo*, **9**, 61–70 (1951) ; C.A. : **47**, 4843 (1953).
5. Relan, P.S. ; Girdhar, K. K. : *Haryana Agric. Univ. J. Res.*, **14** (1), 14–17 (1984) ; C.A. : **101**, 178596r (1984).
6. Tamura, K.; Harada, S.; Funaki, Y.; Yasunaga, T. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**(3), 813–16 (1982) ; C.A.: **96**, 223964a (1982).
7. Sundaresan, R. ; Sundaram, A. K. : *Indian J. Chem.*, **9** (2), 148–151 (1971) ; C.A. : **74**, 119409h (1971).
8. Ashby, C. I.H. ; Paton, W. F. ; Brown, T. I. : *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (9), 2990–8 (1980) ; C.A. : **92**, 223824x (1980).
9. Muenze, R.; Guethert, A.; Matthes, H. : *Z. Phys. Chem. (Lepizig)*, **241** (3–4), 240–3 (1969) ; C.A. : **71**, 85133j (1969).

10. Rao, G.N. ; Subrahmanya, R.S.: *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **60**(3), 165–84 (1964) ; C.A.: **62**, 8641 (1965).
11. Otto, W. S.; Hugo, S. R. : *Bol. Soc. Quim. Peru* , **28** (2), 62–77 (1962) ; C.A. : **61**, 15642 (1964).
12. Osamu, T. ; Mitsuhiro, N. ; Satoru, I. : *Himeji Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku No.* 18A, 88–92 (1965) ; C.A. : **66** , 101208s (1967).
13. Okabayashi, M.; Igi, K.; Hidaka, J. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (3), 753–60 (1979) ; C.A. : **91**, 12929b (1979).
14. Ralea, R. ; Adina P. ; Eugenia, S. : *Analele Stiint. Univ. "A. I. Cuza," Iasi*, Sect. I., **8**(2), 501–13 (1963) ; C.A. : **59**, 6018 (1963).
15. Sarma, Y.R.; Umadevi, Y.; Saiprakash, P. K. : *Natl. Acad. Sci. Lett. (India)* , **3** (9), 265–7 (1980) ; C.A.: **95**, 139377h (1981).
16. Chau, T.; Chen, J. ; Fung, D. ; Liao, J. ; Li, S. : *Jinan Liyi Xuebao*, **5** (1), 40–7 (1982) ; C. A.: **99**, 77745y (1983).
17. Frye, H.; Williams, G. H. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (4), 591–2 (1979) ; C. A. : **92**, 48094k (1980).
18. Kozlowski, H.; Jezowska, M. : *Chem. Phys. Lett.*, **47** (3), 452–6 (1977) ; C. A.: **87**, 46266r (1977).
19. Erickson, L. E.; McDonald, J. W. ; Howie, J. K.; Clow, R. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (23), 6371–82 (1968) ; C.A.: **69**, 111906u (1968).
20. Kalapurna, P.B.: *Curr. Sci.*, **47**(18), 674–7 (1978) ; C. A.: **89**, 188017a (1978).
21. Kalapurna, P.B.: *Indian J. Chem., Sect A* , **19A**(4), 348–50 (1980) ; C. A.: **93**, 60496w (1980).
22. Agarwal, R.C., Agarwal, S.L. : *Thermochim. Acta*, **44** (1), 121–3 (1981) ; C. A.: **94**, 110125t (1981).
23. Batyaev, I.M. ; Larionov, S. V. : *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk SSSR* , **No. 2** , 113–15 (1962) ; C. A.: **57**, 5569 (1962).
24. Maria, H.: *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, **346** (2), 224–8 (1966) ; C. A.: **66**, 32420r (1967).
25. Simeonova, T. : *Nauchni Tr. Plovdivski Univ.*, **13** (3), 61–8 (1975) ; C. A.: **88**, 198662a (1978).
26. Inoue, Y. ; Tochiyama, O. : *Polyhedron*, **2** (7), 627–30 (1983) ; C. A.: **99**, 77742v (1983).
27. Janos, N. : *Magyar Kem. Folyoirat*, **67**, 269–76 (1961) ; C. A.: **55**, 26819 (1961).
28. Alex, S.; Savoie, R. : *Can. J. Chem.*, **65** (3), 491–6 (1987) ; C. A.: **108**, 6368w (1988).
29. Bhat, B.L.; Dubey, K.P.: *Natl. Acad. Sci. Lett. (India)*, **8** (3), 71–3 (1985) ; C. A.: **103**, 148127n (1985).
30. Irwing, H.M.; Rossotti, H.S. : *J. Chem. Soc.*, 3397–3405 (1953); 2904–2910 (1954).
31. Robert M. S.; Arthur E. M. : *Critical Stability Constants*, **Vol. 4**, *Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York (1976).

(Received February 25, 1992)