

Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg
Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles
Band: 52 (1962)

Artikel: Über die Anzahl der Valenzstrukturen mit ineffektiven Bindungen bei organischen Molekülen
Autor: Mäder, O. / Klement, O.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-308387>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 28.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Über die Anzahl der Valenzstrukturen mit ineffektiven Bindungen bei organischen Molekülen

von O. MÄDER und O. KLEMENT

Einleitung

In der Entwicklung der HEITLER-RUMER-WEYL-Variante der Mesomeriemethode¹ zur Berechnung von Bindungsenergien und Elektronenverteilungen stößt man schon bei mäßig großen Molekülen auf die Schwierigkeit, daß linear unabhängige Spinfunktionen beziehungsweise die entsprechenden Valenzdispositionen in sehr großer Anzahl vorhanden sind und dementsprechend die Säkulardeterminante einen so hohen Grad annimmt, daß eine strenge Behandlung des Problems nicht in Frage kommt und man sich mit Näherungen behelfen muß.

Im Fall von einfachen Systemen bestehend aus Atomen mit je einem Valenzelektron wurde schon früh eine Näherung benutzt, die in der « Vernachlässigung angeregter Strukturen » besteht². Dabei versteht man unter einer unangeregten Valenzstruktur ein Valenzbild, dessen sämtliche Valenzstriche, auch effektive Bindungen genannt, je zwei Nachbaratome des Moleküls verbinden. Allgemein ist eine k -fach angeregte Valenzstruktur ($k = 0, 1, 2, \dots$) eine solche, die genau k ineffektive Bindungen, das sind Bindungen zwischen Nicht-nachbaratomen, aufweist. Später wurde diese Vereinfachung auch auf die Energieberechnung von Molekülen bei Berücksichtigung aller Valenzelektronen übertragen. Berechnet man die Bindungsenergie aus einer vereinfachten Säkulargleichung, in welche nur Valenzstruk-

¹ W. HEITLER, Handbuch der Radiologie Bd. VI, 2, 485 (1934) ; M. BORN, Ergebnisse d. ex. Naturwiss. 10, 387 (1931).

² L. PAULING and G. W. WHELAND, J. Chem. Phys. 1, 362 (1933) ; J. SHERMAN, J. Chem. Phys. 2, 488 (1934). – Den Ausdruck « excited structures » geben wir mit « angeregte Strukturen » wieder. Eine Verwechslung mit « angeregten Zuständen » eines Systems ist nicht zu befürchten.

turen mit einer beschränkten Anzahl ineffektiver Bindungen aufgenommen werden, so erhält man, wie Resultate zeigen, noch gute Annäherungen an die Experimentalwerte ¹.

Bei dieser Sachlage ist es wünschenswert zu wissen, wie viele Valenzstrukturen mit 0,1,2,... Bindungen zwischen Nichtnachbaratomen in einer einmal gewählten Basis linear unabhängiger Spinfunktionen vorkommen. Wir legen stets eine Rumersche Basis von Spinfunktionen zugrunde ². Um diese aufzustellen, werden die Atome des Moleküls auf einer sich nicht überschneidenden geschlossenen Kurve, etwa auf einem Kreis, dem sogenannten Rumerkreis, angeordnet und alle jene Spinfunktionen, in deren Valenzbildern sich keine Valenzstriche kreuzen, als Basiselemente erklärt. Die Basis ist somit durch das Molekül noch nicht festgelegt, sondern erst durch die Reihenfolge, in der die Atome auf dem Rumerkreis angeordnet werden.

Es stellt sich also die Aufgabe, bei gegebenen Nachbarschaftsbeziehungen der Atome im Molekül und bei gegebener Anordnung der Atome auf dem Rumerkreis zu bestimmen, wie viele der kreuzungslosen Valenzstrukturen genau 0,1,2,.. ineffektive Bindungen aufweisen. Diese Frage ist für den Fall, daß jedes Atom mit einem einzigen Valenzelektron versehen ist bzw. daß bei jedem Atom ein einziges Valenzelektron berücksichtigt wird, von WHELAND ³ behandelt worden. Über eine Erweiterung der Methode und der Resultate auf den Fall, daß jedes Atom zwei Valenzelektronen hat, wurde in den *Helvetica Chimica Acta* berichtet ⁴. Im Vorliegenden sind die Beweise sämtlich durchgeführt. Im ersten Abschnitt wird die Aufgabe bezüglich der offenen Ketten abschließend behandelt. Dabei dient die reduzierte offene Kette als Konstruktionsmittel. Im zweiten Abschnitt werden weitere Konstruktionsmittel eingeführt, worauf wir im dritten Abschnitt die Aufgabe bezüglich des geschlossenen Ringes und der übrigen Systeme zu Ende führen. Während sich in der Arbeit von WHELAND ³ geschlossene Ausdrücke finden, erwies es sich bei dem Problem mit zweivalentigen Atomen als vorteilhafter, sich mit rekurrenten Formeln zu begnügen.

¹ B. FELDER, Diss. Univ. Freiburg, Beitrag zur Kenntnis der Mesomerie, 1961; O. KLEMENT, O. MÄDER et S. HUWYLER, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 2172 (1960).

² G. RUMER, *Göttinger Nachr.* 1932, S. 337; G. RUMER, E. TELLER, H. WEYL, *Göttinger Nachr.* 1932, S. 499.

³ G. WHELAND, *J. Chem. Phys.* **3**, 356 (1935).

⁴ O. KLEMENT et O. MÄDER, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1 (1963).

I. Die offene Kette

Es liegt stets eine auf dem Rumerkreis gegebene Atomanordnung vor mit der zusätzlichen Angabe, welche Atome Nachbarn sind und welche nicht. Wir führen mit WHELAND das Polynom

$$k_0 + k_1 z + k_2 z^2 + \dots + k_n z^n$$

ein, wobei der Koeffizient k_j von z^j angibt, wieviele j -fach angeregte Strukturen unter den sämtlichen kreuzungslosen Valenzstrukturen des Moleküls vorkommen.

Wenn es sich um eine offene Kette handelt, so ordnen wir die Atome in der durch Nachbarschaft gegebenen Reihenfolge auf dem Rumerkreis an. Das Polynom das eine offene Kette von N Atomen mit je zwei Valenzelektronen beschreibt, bezeichnen wir mit P_N . Es ist, wie man unmittelbar durch Konstruktion feststellt

$$P_2 = 1 ; P_3 = z ; P_4 = 1 + z + z^2$$

Als Hilfsmittel unserer Überlegungen werden wir auch Ketten von N nicht durchwegs zweivalentigen Atomen betrachten, nämlich solche, deren erstes und letztes Atom je ein Valenzelektron haben, die übrigen je zwei. Wir sprechen dann von einer reduzierten offenen Kette und bezeichnen das dazugehörige Polynom mit Q_N . Man findet durch direkte Konstruktion

$$Q_2 = 1 ; Q_3 = 1 ; Q_4 = 1 + z$$

Wir merken an, daß die Gleichung besteht

$$Q_4 = P_3 + P_2$$

und werden sofort durch vollständige Induktion beweisen, daß allgemein

$$Q_N = P_{N-1} + P_{N-2} \quad (N \geq 4) \tag{1}$$

gilt. Zu diesem Zweck teilen wir die Strukturen der reduzierten offenen Kette a, b, \dots, r, s ein in solche, die den Valenzstrich $[as]$ haben ¹ und solche, die ihn nicht haben. Erstere bilden eine Gesamtheit, zu der das

¹ Wir können ohne Gefahr eines Mißverständnisses vom « Valenzstrich $[as]$ » sprechen, obwohl das Symbol $[as]$ den durch das Vorhandensein des Valenzstriches bedingten Faktor $A_+ S_- - A_- S_+$ in der zur Valenzstruktur gehörigen Spinfunktion bezeichnet.

Polynom zP_{N-2} gehört. Zur letzteren Gesamtheit gehört ein Polynom, das wir vorläufig mit Q' bezeichnen ; es gilt also

$$Q_N = zP_{N-2} + Q' \quad (2)$$

Das Polynom Q' vergleichen wir mit dem Polynom P_{N-1} einer offenen Kette, deren Atome b', c', \dots, r', t' heißen sollen. Die Atome b', \dots, r' entsprechen den Atomen b, \dots, r und dasselbe gilt bezüglich der Valenzstriche zwischen diesen. Dem Atom t' entsprechen die beiden einvalentigen Atome a und s in der Weise, daß den von t' ausgehenden Valenzstrichen die von a und von s ausgehenden Valenzstriche unter Wahrung der Kreuzungslosigkeit zugeordnet sind. Somit entspricht jeder Valenzstruktur in a, b, c, \dots, r, s bei verbotenen Valenzstrich $[as]$ eine Valenzstruktur in b', c', \dots, r', t' und umgekehrt. Die beiden Polynome Q' und P_{N-1} sind aber einander nicht gleich, weil einerseits a Nachbaratom von b und Nichtnachbaratom von r , andererseits t' Nichtnachbaratom von b' und Nachbaratom von r' ist. Um die Differenz $Q' - P_{N-1}$ zu bestimmen, muß man also auf die Valenzstrukturen achten, in denen $[ab]$ oder $[ar]$ vorkommt. Zu denen mit $[ab]$ gehört das Polynom Q_{N-1} und ihnen entsprechen in der Kette b', c', \dots, r', t' die Strukturen mit $[t' b']$, zu denen das Polynom zQ_{N-1} gehört. Die Strukturen mit $[ar]$ haben notwendigerweise auch den Valenzstrich $[rs]$; es gehört zu ihnen das Polynom zP_{N-3} und es entsprechen ihnen in der Kette b', c', \dots, r', t' die Strukturen mit dem zweimal vorhandenen Valenzstrich $[r' t']$, zu denen das Polynom P_{N-3} gehört. Valenzstrukturen die weder $[ab]$ noch $[ar]$ haben, tragen zu der Differenz $Q' - P_{N-1}$ nichts bei. Somit erhalten wir die Gleichung

$$Q' - Q_{N-1} - zP_{N-3} = P_{N-1} - zQ_{N-1} - P_{N-3},$$

anders geschrieben

$$Q' = P_{N-1} + (1-z)Q_{N-1} + (z-1)P_{N-3} \quad (3)$$

Aus (2) und (3) folgt durch Addition

$$Q_N = zP_{N-2} + P_{N-1} + (1-z)Q_{N-1} + (z-1)P_{N-3}.$$

Durch Hinzufügung von $-P_{N-2}$ auf beiden Seiten und einer leichten Umformung folgt

$$Q_N - P_{N-1} - P_{N-2} = (1-z)[Q_{N-1} - P_{N-2} - P_{N-3}] \quad (4)$$

Mit $Q_4 - P_3 - P_2 = 0$ und (4) ist die Gleichung (1) durch vollständige Induktion bewiesen.

Um die Polynome P_N rekursiv zu erhalten, bedürfen wir, da in der Gleichung (1) die Polynome Q_N vorkommen, einer weiteren Gleichung. Wir betrachten wieder eine reduzierte offene Kette mit N Atomen a, b, c, \dots, q, r, s , deren Valenzstrukturen wir in $N-2$ Klassen einteilen, je nachdem sie den Valenzstrich $[ab]$, $[ad]$, .. oder $[as]$ enthalten. Ein Valenzstrich $[ac]$ ist wegen der geforderten Kreuzungslosigkeit unmöglich. Der Valenzstrich $[ab]$ entspricht einer Bindung von Nachbaratomen, $[ad]$, ... $[as]$ entsprechen Bindungen von Nichtnachbaratomen.

Die Strukturen der erstgenannten Klasse bestehen aus der Bindung $[ab]$ und den Strukturen der Kette b, c, \dots, r, s . Diese ist, da von dem Atom b noch ein Valenzelektron verfügbar ist, eine reduzierte offene Kette von $N-1$ Atomen. Die Strukturen dieser Klasse liefern also zu dem Polynom Q_N den Beitrag Q_{N-1} .

Betrachten wir nun die Strukturen mit einem Valenzstrich $[ak]$, wobei k in der Reihenfolge der Atome a, b, \dots, r, s die Nummer j hat. Wir sagen, daß dem Atom k das Atom i vorausgeht und das Atom l nachfolgt. Die Strukturen dieser Klasse bestehen erstens aus dem Valenzstrich $[ak]$ von Nichtnachbaratomen, zweitens aus Bindungen zwischen den Atomen b bis i , alle mit zwei Valenzelektronen, drittens aus Bindungen zwischen den Atomen k bis s , wobei k, s ein Valenzelektron, die übrigen Atome zwei Valenzelektronen haben. Bindungen zwischen einem Atom b, \dots, i und einem Atom l, \dots, s können nicht vorkommen, da sie sich mit $[ak]$ kreuzen müßten. Indem nun b die Nummer 2 und i die Nummer $j-1$ hat, durchläuft der zweite Bestandteil die Strukturen einer offenen Kette von $j-2$ Atomen. Indem k die Nummer j und s die Nummer N hat und k, s nur ein Valenzelektron haben, durchläuft der dritte Bestandteil die Strukturen einer reduzierten offenen Kette von $N+1-j$ Atomen. Dem zweiten Bestandteil ist somit das Polynom P_{j-2} zugeordnet, dem dritten Bestandteil das Polynom Q_{N+1-j} und dem ersten Bestandteil das Polynom mit dem einzigen Glied z . Die Berücksichtigung aller drei Bestandteile ergibt als Beitrag zu dem Polynom Q_N das Produkt $z P_{j-2} Q_{N+1-j}$. Läßt man daraufhin k die Atome d, \dots, r , das heißt läßt man j die Werte $4, \dots, N-1$ durchlaufen, so ergibt sich für die Gesamtheit aller Klassen mit Ausnahme der ersten und der letzten als Beitrag die Summe

$$\sum_{j=4}^{N-1} z P_{j-2} Q_{N+1-j}.$$

Die letzte Klasse, das ist die der Strukturen mit dem Valenzstrich [as], ergibt offenbar zP_{N-2} , während wir für die erste Klasse Q_{N-1} festgestellt haben. Somit ist die Hilfsformel gewonnen

$$Q_N = Q_{N-1} + z[P_2 Q_{N-3} + P_3 Q_{N-4} + \dots + P_{N-3} Q_2 + P_{N-2}] \quad (N \geq 5) \quad (5)$$

Mittelst der Gleichung (1) ist es möglich, aus der Gleichung (5) die Polynome Q zu entfernen. Schreiben wir $N+1$ statt N , so lautet diese, wenn wir auch noch den letzten Summand aus der Klammer herausnehmen und voranstellen

$$Q_{N+1} = Q_N + zP_{N-1} + z[P_2 Q_{N-2} + P_3 Q_{N-3} + \dots + P_{N-4} Q_4 + P_{N-3} Q_3 + P_{N-2} Q_2]$$

Wenden wir auf alle Q_v mit $v \geq 4$ die Gleichung (1) an und beachten außerdem $Q_3 = Q_2 = 1 = P_2$, so erhalten wir

$$P_N + P_{N-1} = P_{N-1} + P_{N-2} + zP_{N-1} + z[P_2(P_{N-3} + P_{N-4}) + \dots + P_{N-4}(P_3 + P_2) + P_{N-3}P_2 + P_{N-2}]$$

und daraus

$$P_N = zP_{N-1} + (1+z)P_{N-2} + z \sum_{i=2}^{N-3} P_i P_{N-1-i} + z \sum_{i=2}^{N-4} P_i P_{N-2-i} \quad (6)$$

Die Gleichung (6) gilt für $N \geq 4$, wenn man die Summen in den Fällen, wo die obere Summationsgrenze kleiner ist als die untere, als nicht-existent betrachtet. Somit hat man

$$\begin{aligned} P_4 &= zP_3 + (1+z)P_2 = 1 + z + z^2 \\ P_5 &= zP_4 + (1+z)P_3 + zP_2P_2 = 3z + 2z^2 + z^3 \\ P_6 &= zP_5 + (1+z)P_4 + z(P_2P_3 + P_3P_2) + zP_2P_2 = 1 + 3z + 7z^2 + 3z^3 + z^4 \\ &\dots \end{aligned}$$

Eine weiter geführte Tabelle der Polynome P_N enthält Anhang 1.

Eine Rekursionsformel für die Q allein ist auf Grund der Gleichungen (6) und (1) entbehrlich¹. Es läßt sich aber aus Gleichung (5) eine Formel für die Q ableiten, die mit

$$P_N = Q_{N+1} - Q_N + Q_{N-1} - \dots + (-1)^N Q_3 \quad (1a)$$

zusammen ein System rekurrenter Gleichungen zur Berechnung der Polynome P_N , Q_N bildet. Wenn man auf das erste Glied Q_{N-1} rechter-

¹ Die Formeln (6), (7) der Veröffentlichung Helv. 46, 1 (1963) sind hier durch die einfacheren Gleichungen (1), (6) ersetzt worden.

hand in (5) wieder die Gleichung (5) anwendet, so ergibt sich der Ausdruck

$$Q_N = Q_{N-2} + z[P_2 Q_{N-4} + P_3 Q_{N-5} + \dots + P_{N-4} Q_2 + P_{N-3}] + \\ + z[P_2 Q_{N-3} + P_3 Q_{N-4} + P_4 Q_{N-5} + \dots + P_{N-3} Q_2 + P_{N-2}]$$

Mit Berücksichtigung von

$$P_2 = 1 = Q_3; P_2 + P_3 = Q_4; \dots P_{N-5} + P_{N-4} = Q_{N-3}; \\ P_{N-4} + P_{N-3} = Q_{N-2}; P_{N-3} + P_{N-2} = Q_{N-1}$$

gewinnt man leicht die Umformung zu der Gleichung

$$Q_N = z Q_{N-1} + (1+z) Q_{N-2} + z \sum_{j=3}^{N-3} Q_j Q_{N-j} \quad (7)$$

Gleichung (7) gilt für $N \geq 5$, wenn man im Falle $N = 5$ die Summe als nichtexistent betrachtet.

II. Die mehrfach offene Kette

Eine Atomanordnung auf dem Rumerkreis, die, anschaulich gesprochen, aus mehreren offenen Ketten besteht, nennen wir eine mehrfach offene Kette. Die mehrfach offene Kette gibt nicht die Nachbarschaftsbeziehungen der Atome eines Moleküls wieder, denn die Gesamtheit der Atome zerfällt ja in getrennte Abschnitte von solchen zwischen denen Nachbarschaft im Molekül besteht. Das Studium der mehrfach offenen Kette ist darum nur ein Hilfsmittel zur Behandlung komplizierterer Moleküle.

Als einzelne Abschnitte der mehrfach offenen Kette können die offenen und die reduzierten offenen Ketten, mit denen wir uns bisher befaßt haben, auftreten, aber außerdem offene Ketten die sozusagen nur an einem Ende reduziert sind und deshalb eine ungerade Gesamtzahl von Valenzelektronen aufweisen. Solche Ketten besitzen keine Valenzstrukturen derart, daß jedes Valenzelektron mit einem anderen Valenzelektron durch einen Valenzstrich verbunden ist. Sie besitzen daher auch keine Polynome wie P , Q . Wir müssen die Betrachtungen verallgemeinern und zwar betrifft die Verallgemeinerung alle drei Arten offener Ketten.

Wir betrachten Valenzstrukturen der Abschnitte, bei denen eine Anzahl Valenzstriche außerhalb des Abschnittes endigen. Diese Anzahl

ist, falls der Abschnitt eine offene oder eine reduzierte offene Kette ist, gerade (null einbegriffen), und falls der Abschnitt eine einseitig reduzierte offene Kette ist, ungerade. Wir verabreden, daß p stets eine ungerade und q stets eine gerade Zahl bezeichnet.

$\Pi_q(A)$, ($q = 0, 2, 4, \dots$) setzt voraus, daß A eine offene oder eine reduzierte offene Kette ist. $\Pi_q(A)$ ist das Polynom der Gesamtheit jener Valenzstrukturen von A , bei denen q Valenzstriche außerhalb A endigen. Zur Bildung des Polynoms $\Pi_q(A)$ werden nur die innerhalb A verlaufenden Valenzstriche herangezogen. Wenn im Lauf der Überlegungen auch mit den außerhalb A endigenden Valenzstrichen operiert wird, gilt die Forderung der Kreuzungslosigkeit auch für diese. Es ist demnach $\Pi_0(A) = P_N$ bzw. Q_N , wenn A eine offene bzw. reduzierte offene Kette von N Atomen ist.

$\Pi_p(A)$, ($p = 1, 3, 5, \dots$) setzt voraus, daß A eine einseitig reduzierte offene Kette ist. Alles übrige gilt analog zu $\Pi_q(A)$.

Die Polynome $z^q \Pi_q(A)$, $z^p \Pi_p(A)$, die in den Überlegungen oft auftreten werden, kann man so interpretieren, daß Valenzstriche die außerhalb A endigen, wie Valenzstriche zwischen Nichtnachbaratomen mitberücksichtigt werden. Spezielle Polynome bezeichnen wir in leichtverständlicher Weise mit $\Pi_q(2_m)$, $\Pi_q(12_m 1)$, $\Pi_p(12_m)$ oder $\Pi_p(2_m 1)$.

Wir entwickeln nun Formeln, welche die Ausdrücke einer gegebenen Kette durch die Ausdrücke kürzerer Ketten, das heißt durch Ketten mit kleinerer Gesamtzahl von Valenzelektronen zu berechnen gestatten.

1. Um $\Pi_p(2_m 1)$ zu erhalten, betrachten wir die Ausgangssituation, daß von einer Kette (2_m) $p+1$ Valenzstriche weggehen. Die Atome der Kette mögen a, b, \dots, r heißen. Die Ausgangssituation wird demnach beschrieben durch das Polynom

$$z^{p+1} \Pi_{p+1}(2_m).$$

Es wird an dem Polynom nichts geändert, wenn man sich vorstellt, daß sich ein Atom s mit einem einzigen Valenzelektron anschließend an r befindet, aber zu r nicht benachbart ist und daß – bei jeder der vorkommenden Strukturen – ein durch die Forderung der Kreuzungslosigkeit ganz bestimmter von a, b, \dots, r weggehender Valenzstrich bei s endet.

Gehen wir nun zu einer intermediären Situation über, indem s an r herangerückt, das heißt daß in jeder der vorkommenden Strukturen

ein etwa vorhandener Valenzstrich [rs] aus einem langen in einen kurzen verwandelt wird, so ergibt das ein Zusatzpolynom

$$(1-z)z^p\Pi_p(2_{m-1}1).$$

Jetzt unterliegen die Valenzstriche die von s ausgehen können, noch der Einschränkung, daß sie bei a,b,...r endigen, also die (neuentstandene) Kette (2_m1) nicht verlassen.

Gehen wir durch Aufhebung dieser Einschränkung zur Endsituation über, bei der von der Kette (2_m1) p Valenzstriche weggehen, so ergibt das ein Zusatzpolynom

$$z\cdot z^{p-1}\Pi_{p-1}(2_m).$$

Das Polynom der Endsituation aber ist $z^p\Pi_p(2_m1)$, folglich gilt

$$z^p\Pi_p(2_m1) = z^{p+1}\Pi_{p+1}(2_m) + (1-z)z^p\Pi_p(2_{m-1}1) + z^p\Pi_{p-1}(2_m)$$

und nach Kürzung durch z^p

$$\Pi_p(2_m1) = z\Pi_{p+1}(2_m) + (1-z)\Pi_p(2_{m-1}1) + \Pi_{p-1}(2_m). \quad (8)$$

Damit jeder in Gl. (8) vorkommende Ausdruck einen Sinn hat, ist bezüglich p, m vorauszusetzen

$$p = 1, 3, \dots, 2m-1$$

Daher ist zur Ergänzung beizufügen

$$\Pi_{2m+1}(2_m1) = 1 \quad (8a)$$

welche Gleichung ohne ausdrücklichen Beweis klar ist.

2. Um $\Pi_q(2_{m+1})$ zu erhalten, betrachten wir die Ausgangssituation, daß von einer Kette (2_m1) q+1 Valenzstriche weggehen. Die Atome der Kette mögen a,b,...k,r heißen, von denen r ein Valenzelektron hat, die übrigen zwei. Die Ausgangssituation wird demnach beschrieben durch das Polynom

$$z^{q+1}\Pi_{q+1}(2_m1).$$

Es wird an dem Polynom nichts geändert, wenn man sich vorstellt, daß sich ein Atom s mit einem Valenzelektron anschließend an r befindet, aber zu r nicht benachbart ist und daß ein durch die Forderung der Kreuzungslosigkeit ganz bestimmter von a,b,...k,r weggehender Valenzstrich bei s endigt.

Gehen wir nun zur ersten intermediären Situation über, indem alle Strukturen weggelassen werden, die den Valenzstrich [rs] haben, so ergibt das ein Zusatzpolynom

$$-z \cdot z^q \Pi_q(2_m).$$

Gehen wir zur zweiten intermediären Situation über, indem die beiden Valenzelektronen, die den Atomen r,s, anhafteten, als Elektronen eines einzigen zu k benachbarten Atoms (rs) betrachtet werden, so ist nunmehr ein Valenzstrich [ks] ebenso wie [kr] Valenzstrich einer Nachbarbindung und das ergibt das Zusatzpolynom (mit [ks] ist immer auch [kr] vorhanden)

$$(1-z)z^q \Pi_q(2_{m-1}).$$

Es besteht noch die Einschränkung, daß von s ausgehende Valenzstriche in a,b,...k endigen. Gehen wir durch Aufhebung dieser Einschränkung zur Endsituation über, bei der von der Kette (2_{m+1}) q Valenzstriche weggehen, so ergibt das ein Zusatzpolynom

$$z \cdot z^{q-1} \Pi_{q-1}(2_m 1).$$

Das Polynom der Endsituation aber ist $z^q \Pi_q(2_{m+1})$, folglich gilt

$$z^q \Pi_q(2_{m+1}) = z^{q+1} \Pi_{q+1}(2_m 1) - z^{q+1} \Pi_q(2_m) + (1-z)z^q \Pi_q(2_{m-1}) + z^q \Pi_{q-1}(2_m 1)$$

und nach Kürzung durch z^q

$$\Pi_q(2_{m+1}) = z \Pi_{q+1}(2_m 1) - z \Pi_q(2_m) + (1-z) \Pi_q(2_{m-1}) + \Pi_{q-1}(2_m 1).$$

Man kann noch auf das zweite und vierte Glied rechts die Gl. (8) mit $q = p+1$ anwenden :

$$-z \Pi_q(2_m) + \Pi_{q-1}(2_m 1) = (1-z) \Pi_{q-1}(2_{m-1} 1) + \Pi_{q-2}(2_m)$$

und hat dann

$$\Pi_q(2_{m+1}) = z \Pi_{q+1}(2_m 1) + (1-z) \Pi_q(2_{m-1}) + (1-z) \Pi_{q-1}(2_{m-1} 1) + \Pi_{q-2}(2_m) \quad (9)$$

Damit jeder in Gl. (9) vorkommende Ausdruck einen Sinn hat, ist bezüglich q,m vorauszusetzen

$$q = 2, 4, 6, \dots, 2m-2$$

Daher ist zur Ergänzung beizufügen

$$\Pi_{2m}(2_{m+1}) = m ; \Pi_{2m+2}(2_{m+1}) = 1. \quad (9a)$$

3. Bleibt noch der Ausdruck für $\Pi_q(12_m 1)$. In der Überlegung die zu Gl. (8) führte, kann man vor dem Atom a noch ein Atom mit einem Valenzelektron annehmen, dann erhält man an Stelle der Gleichung (8)

$$\Pi_q(12_m 1) = z \Pi_{q+1}(12_m) + (1-z) \Pi_q(12_{m-1} 1) + \Pi_{q-1}(12_m) \quad (10)$$

Wir bemerken, daß für jeden Index p die Polynome $\Pi_p(2_m 1)$, $\Pi_p(12_m)$ dieselben sind. Es lassen sich aber die Polynome für $(12_m 1)$ auf Polynome für (2_m) allein zurückführen, was zur Berechnung derselben von Vorteil ist.

Addiert man nämlich zu der Gleichung (10) die mit -1 multiplizierte Gleichung (9)

$$-\Pi_q(2_{m+1}) = -z\Pi_{q+1}(2_m 1) + (z-1)\Pi_q(2_{m-1}) + (z-1)\Pi_{q-1}(2_{m-1} 1) - \Pi_{q-2}(2_m),$$

außerdem auf beiden Seiten $-\Pi_q(2_m)$

und, um unerwünschte Glieder wegzubringen, die sich aus (8) ergebende Gleichung

$$0 = -\Pi_{q-1}(2_m 1) + z\Pi_q(2_m) + (1-z)\Pi_{q-1}(2_{m-1} 1) + \Pi_{q-2}(2_m),$$

dann ergibt sich

$$\Pi_q(12_m 1) - \Pi_q(2_{m+1}) - \Pi_q(2_m) = (1-z)[\Pi_q(12_{m-1} 1) - \Pi_q(2_m) - \Pi_q(2_{m-1})]$$

Diese Gleichung läßt von m auf $m+1$ schließen und beweist

$$\Pi_q(12_m 1) = \Pi_q(2_{m+1}) + \Pi_q(2_m) \quad (11)$$

sobald dies für die kleinsten möglichen m bewiesen ist.

Wir brauchen den Beweis bezüglich aller Zahlen

$$q = 2, 4, \dots, 2m+2.$$

Bezüglich $q = 0$ ist mit Rücksicht auf Gleichung (1) nichts zu ergänzen. Die Gleichung, die zu (11) führte, verlangt aber

$$q = 2, 4, \dots, 2m-2.$$

Es ist daher beizufügen

$$\Pi_{2m}(12_m 1) = m+1 ; \Pi_{2m+2}(12_m 1) = 1 \quad (11a)$$

Aus (11a) und (9a) ergibt sich die Anfangsaussage der vollständigen Induktion.

Die ersten Polynome $\Pi_q(2_m)$, $\Pi_p(2_m 1)$ bringen wir in Anhang 3.

Nachdem wir uns alle Polynome $\Pi_q(A)$, $\Pi_p(B)$ usw. verschafft haben, bleibt zu zeigen, wie sich aus diesen das Polynom $P(A|B|C|\dots)$ einer mehrfach offenen Kette aufbaut.

Der einfachste Fall ist der einer zweifach offenen Kette. Es ist zu unterscheiden, ob die Gesamtelektronenzahl jedes Abschnittes A, B gerade oder ungerade ist. Im ersten Fall haben die verschiedenen Strukturen keinen Valenzstrich oder 2 oder 4, .. Valenzstriche zwischen

A und B, im zweiten Fall sind es 1,3,5,.. Valenzstriche. Die Polynome bilden sich in folgender Weise

$$P(A|B) = \Pi_0(A)\Pi_0(B) + z^2\Pi_2(A)\Pi_2(B) + z^4\Pi_4(A)\Pi_4(B) + .. \quad (12)$$

bzw.

$$P(A|B) = z\Pi_1(A)\Pi_1(B) + z^3\Pi_3(A)\Pi_3(B) + z^5\Pi_5(A)\Pi_5(B) + .. \quad (13)$$

womit der Fall einer zweifach offenen Kette bereits erledigt ist.

Für eine mehrfach offene Kette aus beliebig vielen Abschnitten ließe sich folgendes grundsätzliche Verfahren angeben. Wir merken uns zuerst die Gesamtelektronenzahl z_A, z_B, z_C , jedes Abschnittes an. Dann ist die Zahl der Valenzstriche, die von einem bestimmten Abschnitt A, B,.. irgendwohin ausgehen, je eine Zahl aus den Zahlenreihen

$$\begin{aligned} z_A, z_A-2, z_A-4, .. \\ z_B, z_B-2, z_B-4, .. \\ z_C, z_C-2, z_C-4, .. \\ \dots \end{aligned}$$

Eine derartige Zahlenreihe endigt mit 1 oder 0, je nachdem z ungerade oder gerade ist. Eine Auswahl von Zahlen

$$w_A = z_A - 2t_A ; w_B = z_B - 2t_B ; w_C = z_C - 2t_C ; ..$$

wollen wir mit (w) bezeichnen. Durch die Auswahl (w) ist eindeutig bestimmt, wie viele Valenzstriche innerhalb jedes Abschnittes verlaufen und zwar sind es im Abschnitt A jene Valenzstriche welche die Strukturengesamtheit mit dem Polynom $\Pi_{w_A}(A)$ beschreiben und so weiter. Ebenso ist durch die Auswahl (w) eindeutig bestimmt, wie viele Valenzstriche überhaupt von einem Abschnitt zu einem anderen Abschnitt verlaufen ; es sind deren $\frac{1}{2}(w_A + w_B + w_C + ..)$. Dagegen ist durch die Auswahl (w) nicht immer eindeutig bestimmt, wie viele Valenzstriche von einem bestimmten Abschnitt zu einem bestimmten Abschnitt verlaufen. Dies zeigt das Beispiel

$$w_A = 6 ; w_B = 4 ; w_C = 3 ; w_D = 5$$

bei dem die Möglichkeiten der zwischen den Abschnitten verlaufenden Valenzstriche folgende sind



Zugleich ist aus diesem Beispiel die Verallgemeinerung ersichtlich. Die Anzahl der möglichen Arten, wie sich Valenzstriche kreuzungslos zwischen den Abschnitten verteilen können, bei gegebener Auswahl (w), das heißt bei gegebenen Anzahlen $w_A, w_B, w_C \dots$ der von den Abschnitten A, B, C, ... ausgehenden Valenzstriche bestimmt sich auf dieselbe Weise wie die Anzahl der linear unabhängigen Spinfunktionen eines Moleküls bei gegebener Anzahl der Valenzelektronen jedes Atoms.

Damit ist der Aufbau des Polynoms $P(A|B|C|..)$ schon geleistet. Wir wollen die Anzahl der möglichen Arten, wie sich Valenzstriche zwischen den Abschnitten verteilen können, L_w nennen, zum Beispiel $L_w = 4$ bei $(w) = (6, 4, 3, 5)$. Wenn man die Überlegung in eine Formel bringt, so lautet sie

$$P(A|B|C|..) = \sum_{(w)} L_w \cdot z^{\frac{1}{2}(w_A + w_B + w_C + \dots)} \Pi_{w_A}(A) \Pi_{w_B}(B) \Pi_{w_C}(C) \dots \quad (14)$$

Erprobt man jedoch die Methode an dem Beispiel

$$z_A = 6; z_B = 4, z_C = 3, z_D = 5$$

so erhält die Formel (14) 60 Glieder, weshalb man die Methode nicht als brauchbar bezeichnen kann.

Eine leichter anwendbare Methode wird durch Verallgemeinerung der Gleichungen (12), (13) gewonnen, indem man an Stelle des Abschnittes A mehrere Abschnitte A, B, ... annimmt und ebenso an Stelle des Abschnittes B mehrere Abschnitte K, L, ... Es läßt sich $\Pi_q(A|B\dots)$ ($q = 0, 2, 4, \dots$) bzw. $\Pi_p(A|B\dots)$ ($p = 1, 3, 5, \dots$) wörtlich so definieren wie $\Pi_q(A)$ bzw. $\Pi_p(A)$ bei einem einzigen Abschnitt A. Dann gilt folgende Verallgemeinerung der Gleichungen (12), (13)

$$P(A|B\dots K|L\dots) = \Pi_0(A|B\dots) \Pi_0(K|L\dots) + z^2 \Pi_2(A|B\dots) \Pi_2(K|L\dots) + \dots \quad (15)$$

bzw.

$$P(A|B\dots K|L\dots) = z \Pi_1(A|B\dots) \Pi_1(K|L\dots) + z^3 \Pi_3(A|B\dots) \Pi_3(K|L\dots) + \dots \quad (16)$$

Gleichung (15) ist in dem Fall anzuwenden, wenn die Gesamtelektronenzahl der Abschnitte A, B, ... und damit auch die der Abschnitte K, L, ... gerade ist, Gleichung (16), wenn die beiden Gesamtelektronenzahlen ungerade sind.

Nun ist noch zu zeigen, wie man sich die Polynome

$\Pi_q(A|B\dots), \Pi_q(K|L\dots)$, ($q = 2, 4, \dots$) bzw.

$\Pi_p(A|B\dots), \Pi_p(K|L\dots)$, ($p = 1, 3, \dots$), die in den Gleichungen (15), (16)

auftreten, verschafft. Wir teilen die vielen Abschnitte A, B,... in zwei Reihen von Abschnitten ab ; die erste Reihe beginne mit A, die zweite etwa mit C (es muß die Reihenfolge der Abschnitte auf dem Rumerkreis gewahrt werden). Wir müssen aus den Definitionen Gleichungen herleiten, welche die Polynome $\Pi(A|...C|..)$ auf die Polynome $\Pi(A|...)$ und $\Pi(C|...)$ zurückführen. Nun besteht $\Pi_q(A|...C|...)$ aus allen Strukturen, bei denen q Valenzstriche die Gesamtheit der beiden Reihen von Abschnitten, der mit A beginnenden Reihe und der mit C beginnenden, verlassen. Dabei bestehen verschiedene Möglichkeiten, erstens wie viele der q Valenzstriche von A,... und wie viele von C,... weggehen und zweitens, wie viele Valenzstriche zwischen A,... und C,... verlaufen. Entsprechendes gilt für $\Pi_p(A|...C|...)$.

Um die Gleichungen nicht zu unübersichtlich zu gestalten, können wir uns auf den Fall beschränken, daß die erste Reihe von Abschnitten aus dem einzigen Abschnitt A und die zweite Reihe von Abschnitten aus dem einzigen Abschnitt C besteht. Wie man sich leicht überzeugt, ist diese Beschränkung unwesentlich ; es kann in den folgenden Gleichungen jederzeit A durch A|B... und C durch C|D... ersetzt werden. Die ersten Gleichungen lauten

$$\Pi_0(A|C) = P(A|C) \text{ wie Gleichungen (12), (13),}$$

$$\Pi_1(A|C) = \Pi_0(A)\Pi_1(C) + z\Pi_2(A)\Pi_1(C) + z^2\Pi_2(A)\Pi_3(C) + z^3\Pi_4(A)\Pi_3(C) + \dots, \text{ bzw. mit vertauschten Indizes an } \Pi(A), \Pi(C)$$

$$\Pi_2(A|C) = \Pi_0(A)\Pi_2(C) + \Pi_2(A)\Pi_0(C) + z\Pi_2(A)\Pi_2(C) + z^2[\Pi_2(A)\Pi_4(C) + \Pi_4(A)\Pi_2(C)] + z^3\Pi_4(A)\Pi_4(C) + z^4[\Pi_4(A)\Pi_6(C) + \Pi_6(A)\Pi_4(C)] + z^5\Pi_6(A)\Pi_6(C) + \dots$$

bzw.

$$\Pi_2(A|C) = \Pi_1(A)\Pi_1(C) + z[\Pi_1(A)\Pi_3(C) + \Pi_3(A)\Pi_1(C)] + z^2\Pi_3(A)\Pi_3(C) + z^3[\Pi_3(A)\Pi_5(C) + \Pi_5(A)\Pi_3(C)] + \dots$$

$$\Pi_3(A|C) = \Pi_0(A)\Pi_3(C) + \Pi_2(A)\Pi_1(C) + z[\Pi_2(A)\Pi_3(C) + \Pi_4(A)\Pi_1(C)] + z^2[\Pi_2(A)\Pi_5(C) + \Pi_4(A)\Pi_3(C)] + z^3[\Pi_4(A)\Pi_5(C) + \Pi_6(A)\Pi_3(C)] + \dots, \text{ bzw. mit vertauschten Indizes an } \Pi(A), \Pi(C)$$

$$\Pi_4(A|C) = \Pi_0(A)\Pi_4(C) + \Pi_2(A)\Pi_2(C) + \Pi_4(A)\Pi_0(C) + z[\Pi_2(A)\Pi_4(C) + \Pi_4(A)\Pi_2(C)] + z^2[\Pi_2(A)\Pi_6(C) + \Pi_4(A)\Pi_4(C) + \Pi_6(A)\Pi_2(C)] + z^3[\Pi_4(A)\Pi_6(C) + \Pi_6(A)\Pi_4(C)] + \dots$$

bzw.

$$\begin{aligned}\Pi_4(A|C) = & \Pi_1(A)\Pi_3(C) + \Pi_3(A)\Pi_1(C) + z[\Pi_1(A)\Pi_5(C) + \Pi_3(A)\Pi_3(C) + \\ & + \Pi_5(A)\Pi_1(C)] + z^2[\Pi_3(A)\Pi_5(C) + \Pi_5(A)\Pi_3(C)] + \\ & + z^3[\Pi_3(A)\Pi_7(C) + \Pi_5(A)\Pi_5(C) + \Pi_7(A)\Pi_3(C)] + \dots\end{aligned}$$

Allgemein besteht $\Pi_q(A|C)$ bei gerader Elektronenzahl von A und von C aus Gliedern

$$z^\rho \Pi_{\rho+\alpha}(A) \Pi_{\rho+q-\alpha}(C),$$

wobei α bei geradem ρ die Zahlen $0, 2, \dots, q$, bei ungeradem ρ die Zahlen $1, 3, \dots, q-1$ durchläuft. Bei ungerader Elektronenzahl von A und von C besteht $\Pi_q(A|C)$ aus ebensolchen Gliedern, wobei α bei geradem ρ die Zahlen $1, 3, \dots, q-1$, bei ungeradem ρ die Zahlen $0, 2, \dots, q$ durchläuft. $\Pi_p(A|C)$ besteht bei gerader Elektronenzahl von A und ungerader Elektronenzahl von C aus Gliedern

$$z^\rho \Pi_{\rho+\alpha}(A) \Pi_{\rho+p-\alpha}(C)$$

wobei α bei geradem ρ die Zahlen $0, 2, \dots, p-1$, bei ungeradem ρ die Zahlen $1, 3, \dots, p$ durchläuft.

Das vorhin genannte Beispiel mit $z_A = 6$, $z_B = 4$, $z_C = 3$, $z_D = 5$ kann nun in folgender Weise bearbeitet werden. Für

$\Pi_q(A)$, $\Pi_q(B)$, $\Pi_p(C)$, $\Pi_p(D)$ schreiben wir kürzer A_q , B_q , C_p , D_p und haben dann

$$\begin{aligned}\Pi_0(A|B) &= A_0B_0 + z^2A_2B_2 + z^4A_4B_4 \\ \Pi_2(A|B) &= A_0B_2 + A_2B_0 + zA_2B_2 + z^2[A_2B_4 + A_4B_2] + z^3A_4B_4 + z^4A_6B_4 \\ \Pi_4(A|B) &= A_0B_4 + A_2B_2 + A_4B_0 + z[A_2B_4 + A_4B_2] + z^2[A_4B_4 + A_6B_2] + z^3A_6B_4 \\ \Pi_6(A|B) &= A_2B_4 + A_4B_2 + A_6B_0 + z[A_4B_4 + A_6B_2] + z^2A_6B_4 \\ \Pi_8(A|B) &= A_4B_4 + A_6B_2 + zA_6B_4\end{aligned}$$

Nicht gebraucht wird $\Pi_{10}(A|B) = A_6B_4$

$$\begin{aligned}\Pi_0(C|D) &= zC_1D_1 + z^3C_3D_3 \\ \Pi_2(C|D) &= C_1D_1 + z[C_1D_3 + C_3D_1] + z^2C_3D_3 + z^3C_3D_5 \\ \Pi_4(C|D) &= C_1D_3 + C_3D_1 + z[C_1D_5 + C_3D_3] + z^2C_3D_5 \\ \Pi_6(C|D) &= C_1D_5 + C_3D_3 + zC_3D_5 \\ \Pi_8(C|D) &= C_3D_5\end{aligned}$$

Diese Ausdrücke sind als Polynome in z zu schreiben, worauf man nach Gleichung (15), mit der abgekürzten Schreibweise $(A|B)_q$, $(C|D)_q$ statt $\Pi_q(A|B)$, $\Pi_q(C|D)$ erhält

$$P(A|B|C|D) = (A|B)_0(C|D)_0 + z^2(A|B)_2(C|D)_2 + z^4(A|B)_4(C|D)_4 + \\ + z^6(A|B)_6(C|D)_6 + z^8(A|B)_8(C|D)_8$$

Wenn man, statt bis z auszurechnen, nur bis A_q, B_q, C_p, D_p ausrechnet, so erhält man den Ausdruck (14), was allenfalls zur Kontrolle dienen kann.

III. Nachbarbindungen

Die Aufgabe die wir in diesem Abschnitt behandeln, könnte man anschaulich dahingehend beschreiben, Nichtnachbarbindungen in Nachbarbindungen zu verwandeln.

Hierher gehört die spezielle Aufgabe, die einfach offene Kette zu schließen, so daß man das Polynom eines Ringmoleküls erhält. Wir werden die Lösung dieser Aufgabe aus den folgenden allgemeinen Überlegungen ohne weitere Mühe erhalten.

Es ist nicht ganz leicht, eine allgemeine Regel anzugeben, wie die Atome eines beliebigen Moleküls auf dem Rumerkreis angeordnet werden sollen. Wenn sich die Atome in einem Streckenzug von Nachbarbindungen durchlaufen lassen, liegt es nahe, diesen Streckenzug, oder falls es deren mehrere gibt, einen dieser Streckenzüge auf dem Rumerkreis aufzutragen. Wenn das nicht der Fall ist, wird man die Atome in möglichst wenig Streckenzügen von Nachbarbindungen zu durchlaufen suchen und die Streckenzüge in einer der Natur des Moleküls angepaßten Reihenfolge auf dem Rumerkreis als Abschnitte einer mehrfach offenen Kette auftragen. Es sind dann sicher noch Nachbarbindungen da, die zum Zeichen der Streckenzüge nicht verwendet wurden. Durch diese Nachbarbindungen werden dann im Rumerkreis die Abschnitte der mehrfach offenen Kette untereinander verbunden. Wir nennen diese Nachbarbindungen kritische Bindungen.

Den einen Fall ausgenommen, daß es sich um die Schließung einer offenen Kette handelt, laufen die kritischen Bindungen durch das Innere des Rumerkreises. Wenn eine kritische Bindung einen oder zwei Valenzstriche aufnimmt, nennen wir diese Valenzstriche kritische Striche. Die kritischen Bindungen können sich kreuzen. Wenn sich kritische Bindungen kreuzen, heißt das einfach, daß in einer Rumerschen Valenzstruktur kritische Striche, die der einen Bindung angehören, nicht zugleich mit kritischen Strichen, die der anderen Bindung

angehören, vorkommen können. Wir sagen, daß ein kritischer Strich vor der Berücksichtigung der kritischen Bindung ein langer Strich und mit Berücksichtigung der kritischen Bindung ein kurzer Strich ist. Das Problem liegt darin, anzugeben, wie sich das Ausgangspolynom, das ist das Polynom der Strukturen vor der Berücksichtigung der kritischen Bindungen, also je nach dem konkreten Fall entweder das Polynom einer mehrfach offenen Kette oder einer einfach offenen Kette oder einer geschlossenen Kette bei der Berücksichtigung der kritischen Bindungen abändert. Es stört unsere Überlegungen nicht, daß wir den Ausdruck für das Polynom R_N einer geschlossenen Kette von N Atomen noch nicht kennen. Dagegen machen wir vorläufig zwei einschränkende Annahmen über die Moleküle und die Anordnung ihrer Atome auf dem Rumerkreis. Es sollen sich erstens keine kritischen Bindungen kreuzen und es soll zweitens von einem Atom nicht mehr als eine kritische Bindung ausgehen. Diese Voraussetzungen sind zum Beispiel bei Naphthalin, Anthrazen usw. erfüllt. In der Behandlung aller derartigen Moleküle wird man auf dem Rumerkreis einen geschlossenen Ring annehmen, der dann durch die kritischen Bindungen in zwei, drei usw. Ringe untergeteilt wird.

Nun bietet sich zunächst folgendes Verfahren der Berücksichtigung der kritischen Bindungen dar. Die kritischen Striche seien irgendwie numeriert, sagen wir von 1 bis l . Eine Valenzstruktur, welche eine Anzahl f kritischer Striche enthält, hat vor der Berücksichtigung der kritischen Bindungen mindestens f lange Striche. Das Polynom der Gesamtheit aller Valenzstrukturen die genau f kritische Striche enthalten ist daher von der Gestalt $z^f S_f$.

Somit zerlegt sich das Ausgangspolynom – wir nehmen den Fall einer geschlossenen Kette an – in $l+1$ Summanden

$$R_N = S_0 + zS_1 + z^2S_2 + \dots + z^l S_l. \quad (17)$$

Mit der Berücksichtigung der kritischen Bindungen geht das Polynom R_N in ein Polynom $\overset{*}{R}$ über, für welches die Gleichung gilt

$$\overset{*}{R} = S_0 + S_1 + S_2 + \dots + S_l. \quad (18)$$

So übersichtlich die Gleichungen (17), (18) sind, so verwickelt wird die Anwendung bei mehr als zwei kritischen Strichen. Der Grund liegt, wie wir sehen werden, in der Beschaffenheit der Polynome S_f .

Wir wollen aber den Fall eines Zwei-Ringmoleküls genauer betrachten, um zu einer durchführbaren Methode zu kommen



Es bestehe, wie (19) zeigt, zwischen den Atomen a und b eine kritische Bindung. Es sind also zwei kritische Striche vorhanden, mit 1, 2, bezeichnet. Links von dem kritischen Strich 1 liegen m Atome auf dem Rumerkreis, rechts von dem kritischen Strich 2 liegen m' Atome.

S_2 ist leicht zu bilden. Denn da S_2 das Vorhandensein beider Striche 1, 2 voraussetzt, so sind bei den Strukturen, deren Gesamtheit durch das Polynom S_2 beschrieben wird, Valenzstriche zwischen den m linksgelegenen Atomen und den m' rechtsgelegenen Atomen verboten, weil sie sich mit 1, 2 kreuzen würden. S_2 ist daher das Produkt der Polynome der zwei offenen Ketten von m bzw. m' Atomen :

$$S_2 = P_m P_{m'} \quad (20)$$

S_1 zerlegt sich in zwei Summanden. Der eine Summand ist das Polynom der Gesamtheit der Strukturen, die den kritischen Strich 1, aber nicht den kritischen Strich 2 haben. Diesen Summand wollen wir mit (1) bezeichnen. Auch hier sind Valenzstriche zwischen den m Atomen links und den m' Atomen rechts verboten. Das Polynom (1) ist daher wie S_2 ein Produkt zweier Polynome. Der eine Faktor ist P_m , der andere Faktor ist das Polynom einer reduzierten offenen Kette von m'+2 Atomen abzüglich des Polynoms der Gesamtheit jener Strukturen, die einen Valenzstrich zwischen den beiden einvalentigen Atomen haben. Man erhält somit den Ausdruck

$$(1) = P_m (Q_{m'+2} - z P_{m'}) \quad (21)$$

und ebenso

$$(2) = (Q_{m+2} - z P_m) P_{m'} \quad (22)$$

Addition von (21) und (22) ergibt

$$S_1 = P_m Q_{m'+2} + P_{m'} Q_{m+2} - 2z P_m P_{m'} \quad (23)$$

Die Bestimmung von S_0 läßt sich umgehen, denn aus Gln. (17), (18) folgt, da $N = m + m' + 2$ zu setzen ist

$$\overset{*}{R} = R_{m+m'+2} + (1-z)S_1 + (1-z^2)S_2$$

Dann ergibt sich aus den Ausdrücken (23), (20) nach geringer Umformung

$$\overset{*}{R} = R_{m+m'+2} + (1-z)[P_m Q_{m'+2} + P_{m'} Q_{m+2}] + (1-z)^2 P_m P_{m'} \quad (24)$$

Die Gleichung (24) läßt sich zu einer durchführbaren Methode verallgemeinern.

Dazu bezeichnen wir in Analogie zu Gln. (21), (22) die Glieder die in Gl. (24) mit dem Faktor $1-z$ auftreten, mit einem in eckige Klammer gesetzten kritischen Strich,

$$[1] = P_m Q_{m'+2} \quad (25)$$

$$[2] = Q_{m+2} P_{m'} \quad (26)$$

Die Summe bezeichnen wir mit T_1 , also

$$T_1 = [1] + [2] = P_m Q_{m'+2} + Q_{m+2} P_{m'} \quad (27)$$

Wir konstatieren bezüglich des konkreten Falles (19) :

Erstens, man erhält den Ausdruck (1), indem die Atomanordnung längs des kritischen Striches 1 in zwei Atomanordnungen zerschnitten wird und das Polynom der linksstehenden Atomanordnung mit dem der rechtsstehenden Atomanordnung multipliziert wird, wobei aber von letzterer nur jene Strukturen berücksichtigt werden, die den kritischen Strich 2 nicht haben.

Zweitens, man erhält den Ausdruck [1], indem die Atomanordnung längs des kritischen Striches 1 in zwei Atomanordnungen zerschnitten wird und das Polynom der linksstehenden Atomanordnung mit dem der rechtsstehenden Atomanordnung multipliziert wird, wobei alle Strukturen berücksichtigt werden und der kritische Strich 2 als langer Strich gerechnet wird.

Das wird verallgemeinert. Es seien $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_f$ irgendwelche Nummern kritischer Striche einer Atomanordnung. Längs dieser kritischen Striche wird die Atomanordnung zerschnitten, so daß $f+1$ Atomanordnungen entstehen. In jeder dieser Teil-Atomanordnungen können noch weitere kritische Striche vorkommen. Bildet man die Polynome der Teil-Atomanordnungen, das eine Mal so, daß die Strukturen mit kritischen Strichen nicht zugelassen sind, das andere Mal so, daß alle Strukturen berücksichtigt sind und etwa vorkommende kritische

Striche als lange Striche gerechnet werden, so erhält man das eine Mal das Polynom $(\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_f)$, das andere Mal das Polynom $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_f]$.

Klammerausdrücke mit gleich viel kritischen Strichen werden zu den Summen S, T zusammengefaßt in der Weise

$$\begin{aligned} S_1 &= (1) + (2) + \dots + (l) ; S_2 = (12) + (13) + \dots + (l-1, l) ; \dots \\ S_l &= (12 \dots l) ; T_1 = [1] + [2] + \dots + [l] ; \\ T_2 &= [12] + [13] + \dots + [l-1, l] ; \dots T_l = [12 \dots l]. \end{aligned}$$

S_0 ist das Polynom der Gesamtheit aller Strukturen der ursprünglichen Atomanordnung, die keine kritischen Striche haben. T_0 ist das Polynom der ursprünglichen Atomanordnung, also $T_0 = P(A|B|C| \dots)$ bzw. $T_0 = P_N$ bzw. $T_0 = R_N$. Es ist außerdem $S_1 = T_1$.

Es wird nun behauptet

$$R^* = T_0 + (1-z)T_1 + (1-z)^2T_2 + \dots + (1-z)^lT_l \quad (28)$$

und ist somit zu beweisen, daß der Ausdruck von Gleichung (28) mit dem von Gleichung (18) übereinstimmt.

Der Beweis beruht auf der Tatsache, daß jedes Polynom T_f von der Form ist

$$T_f = S_f + a_1 z S_{f+1} + a_2 z^2 S_{f+2} + \dots + a_{l-f} z^{l-f} S_l.$$

Um dies zu zeigen und zugleich die Zahlenkoeffizienten a_1, \dots, a_{l-f} zu erhalten, überlegen wir : Der erste Summand $[12 \dots f]$ von T_f besteht erstens aus dem Glied $(12 \dots f)$, weil jede Struktur, die zur Bildung von S_f zugelassen ist, auch zu $[12 \dots f]$ beiträgt, zweitens falls $f \leq l-1$, aus den mit z multiplizierten Gliedern $(12 \dots f, f+1), (12 \dots f, f+2), \dots (12 \dots f, l-1), (12 \dots fl)$, weil in den Strukturen, aus denen $[12 \dots f]$ gebildet ist, auch Strukturen mit je einem kritischen Strich vorkommen, diese kritischen Striche aber als lange Striche gerechnet werden. Drittens kommen in den Strukturen aus denen $[12 \dots f]$ gebildet ist, falls $f \leq l-2$, alle Strukturen mit je zwei als lange gerechneten kritischen Strichen vor, das ergibt die mit z^2 multiplizierten Glieder $(12 \dots f, f+1, f+2), \dots (12 \dots f, l-1, l)$ und so weiter.

Weil nun die Ausdrücke T, S bezüglich der kritischen Striche symmetrisch gebaut sind, bleibt die Überlegung richtig, wenn man den Summand $[12 \dots f]$ durch $\binom{l}{f}^{-1} T_f$ ersetzt, $(12 \dots f)$ durch $\binom{l}{f}^{-1} S_f$, jeden der $\binom{l-f}{1}$ Ausdrücke $(12 \dots f, f+1) \dots$ durch $\binom{l}{f+1}^{-1} S_{f+1}$, jeden der $\binom{l-f}{2}$ Ausdrücke

(12..f, f+1, f+2)... durch $\binom{1}{f+2}^{-1} S_{f+2}$ und so weiter. Man kommt so zum Ergebnis

$$\frac{T_f}{\binom{1}{f}} = \frac{S_f}{\binom{1}{f}} + \binom{1-f}{1} z \frac{S_{f+1}}{\binom{1}{f+1}} + \binom{1-f}{2} z^2 \frac{S_{f+2}}{\binom{1}{f+2}} + \dots + \binom{1-f}{1-f-1} z^{1-f-1} \frac{S_{1-1}}{\binom{1}{1-1}} + z^{1-f} S_1,$$

was sich vereinfacht zu

$$T_f = S_f + \binom{f+1}{1} z S_{f+1} + \binom{f+2}{2} z^2 S_{f+2} + \dots + \binom{1}{1-f} z^{1-f} S_1. \quad (29)$$

Einsetzen von Gleichung (29) in Gleichung (28) führt zu Gleichung (18).

Unsere Methode, « Nichtnachbarbindungen in Nachbarbindungen zu verwandeln », besteht demnach in Folgendem. Man bezeichne jede kritische Bindung mit zwei kritischen Strichen und nummeriere diese. Unter der Voraussetzung, daß sich keine kritischen Bindungen kreuzen und daß jedes Atom an höchstens einer kritischen Bindung teilhat, bilde man zu jeder Kombination von f kritischen Strichen $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_f$ ($f = 0, \dots, 1$) den Ausdruck $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_f]$, indem die genannten kritischen Striche die Atomanordnung zerlegen und die Polynome aller Bestandteile miteinander multipliziert werden. Die nicht genannten kritischen Striche gelten dabei als lange Striche. Bedeutet T_f die Summe aller Ausdrücke $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_f]$ mit f Strichen, dann ergibt die Gleichung (28) das gesuchte Polynom.

Nun können wir die Aufgabe der Schließung eines Ringes lösen, das heißt das Polynom R_N eines geschlossenen Ringes angeben. Gehen wir von der offenen Kette von N Atomen aus, dann ist nach unseren Definitionen $T_0 = P_N$. Heißen die Atome a, b, \dots, r , dann besteht zwischen den Atomen a und r eine kritische Bindung. Bezeichnet man die Elektronen von a und r in der Reihenfolge $a_1, a_2, \dots, r_2, r_1$, dann kann man den kritischen Strich 1 von a_1 nach r_1 gehend annehmen und den kritischen Strich 2 von a_2 nach r_2 gehend. Es ist dann $[1] = Q_N$; $[2] = z P_{N-2}$, also $T_1 = Q_N + z P_{N-2}$. Außerdem ist $T_2 = P_{N-2}$. Gleichung (28) ergibt

$$R_N = P_N + (1-z)(Q_N + z P_{N-2}) + (1-z)^2 P_{N-2}$$

oder auch

$$R_N = P_N + (1-z)Q_N + (1-z)P_{N-2} \quad (30)$$

Die ersten Polynome R_N werden wir in Anhang 2 angeben.

Es bleiben nur noch die zwei Umstände zu beachten, daß sich kritische Bindungen kreuzen können und daß ein Atom an mehr als einer

kritischen Bindung teilhaben kann. Beides hat nur die Vereinfachung zur Folge, daß gewisse T_f aus weniger als $\binom{1}{f}$ Gliedern bestehen. Denn wenn etwa die mit den kritischen Strichen 1,2 bezeichnete Bindung sich mit der mit den kritischen Strichen 3,4 bezeichneten Bindung kreuzt, so entfallen die Glieder [13], [14], [23], [24], was außerdem den Ausfall der Glieder [135] und anderen nach sich zieht.

Die Folgen des zweiten Umstandes macht man sich klar, wenn man auf die Valenzelektronen auf dem Rumerkreis achtet. Es möge von a eine kritische Bindung nach b und eine nach c gehen. Numeriert man die Elektronen in der Reihenfolge $a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2$ und die kritischen Striche in der Weise : Strich 1 von a_1 nach b_2 , Strich 2 von a_2 nach b_1 , Strich 3 von a_1 nach c_2 , Strich 4 von a_2 nach c_1 , dann stellt man fest, daß [14] ausfällt, weil die kritischen Striche sich kreuzen würden. Aber auch [13] fällt aus, weil das Elektron a_1 nicht in der gleichen Struktur mit b_2 und mit c_2 verbunden sein kann. Ebenso fällt [24] aus. Die Vereinfachung ist somit ganz erheblich.

Anhang 1. Die ersten Polynome P_N nach Gleichung (6)

$$\begin{aligned}
 P_2 &= 1 \\
 P_3 &= z \\
 P_4 &= 1+z+z^2 \\
 P_5 &= 3z+2z^2+z^3 \\
 P_6 &= 1+3z+7z^2+3z^3+z^4 \\
 P_7 &= 6z+12z^2+13z^3+4z^4+z^5 \\
 P_8 &= 1+6z+26z^2+31z^3+21z^4+5z^5+z^6 \\
 P_9 &= 10z+40z^2+80z^3+64z^4+31z^5+6z^6+z^7 \\
 P_{10} &= 1+10z+70z^2+160z^3+196z^4+115z^5+43z^6+7z^7+z^8 \\
 P_{11} &= 15z+100z^2+325z^3+480z^4+411z^5+188z^6+57z^7+8z^8+z^9 \\
 P_{12} &= 1+15z+155z^2+575z^3+1135z^4+1191z^5+771z^6+287z^7+73z^8+9z^9+z^{10} \\
 P_{13} &= 21z+210z^2+1015z^3+2380z^4+3241z^5+2582z^6+1331z^7+416z^8+91z^9+10z^{10}+ \\
 &\quad +z^{11} \\
 P_{14} &= 1+21z+301z^2+1645z^3+4809z^4+7861z^5+7981z^6+5061z^7+2155z^8+ \\
 &\quad +579z^9+111z^{10}+11z^{11}+z^{12} \\
 P_{15} &= 28z+392z^2+2646z^3+9016z^4+18032z^5+22008z^6+17557z^7+9176z^8+3316z^9+ \\
 &\quad +780z^{10}+133z^{11}+12z^{12}+z^{13} \\
 P_{16} &= 1+28z+532z^2+4018z^3+16366z^4+38416z^5+56728z^6+54307z^7+35353z^8+ \\
 &\quad +15636z^9+4896z^{10}+1023z^{11}+157z^{12}+13z^{13}+z^{14}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_{17} &= 36z + 672z^2 + 6048z^3 + 28224z^4 + 78204z^5 + 13557z^6 + 155772z^7 + 121328z^8 + \\
&\quad + 66304z^9 + 25332z^{10} + 6986z^{11} + 1312z^{12} + 183z^{13} + 14z^{14} + z^{15} \\
P_{18} &= 1 + 36z + 876z^2 + 8736z^3 + 47376z^4 + 151116z^5 + 307020z^6 + 413316z^7 + 383896z^8 + \\
&\quad + 250176z^9 + 117316z^{10} + 39358z^{11} + 9686z^{12} + 1651z^{13} + 211z^{14} + 15z^{15} + z^{16} \\
P_{19} &= 45z + 1080z^2 + 12510z^3 + 76608z^4 + 281484z^5 + 658224z^6 + 1032984z^7 + \\
&\quad + 1121040z^8 + 866512z^9 + 482932z^{10} + 197737z^{11} + 59032z^{12} + 13105z^{13} + \\
&\quad + 2044z^{14} + 241z^{15} + 16z^{16} + z^{17} \\
P_{20} &= 1 + 45z + 1365z^2 + 17370z^3 + 121122z^4 + 504252z^5 + 1351692z^6 + 2437128z^7 + \\
&\quad + 3069804z^8 + 2764048z^9 + 1818708z^{10} + 882211z^{11} + 319879z^{12} + 85917z^{13} + \\
&\quad + 17361z^{14} + 2495z^{15} + 273z^{16} + 17z^{17} + z^{18}
\end{aligned}$$

Anhang 2. Die ersten Polynome R_N nach Gleichung (30)

$$\begin{aligned}
R_2 &= 1 \\
R_3 &= 1 \\
R_4 &= 3 \\
R_5 &= 1 + 5z \\
R_6 &= 3 + 6z + 6z^2 \\
R_7 &= 1 + 14z + 14z^2 + 7z^3 \\
R_8 &= 3 + 16z + 40z^2 + 24z^3 + 8z^4 \\
R_9 &= 1 + 27z + 72z^2 + 87z^3 + 36z^4 + 9z^5 \\
R_{10} &= 3 + 30z + 140z^2 + 210z^3 + 160z^4 + 50z^5 + 10z^6 \\
R_{11} &= 1 + 44z + 220z^2 + 495z^3 + 484z^4 + 264z^5 + 66z^6 + 11z^7 \\
R_{12} &= 3 + 48z + 360z^2 + 980z^3 + 1362z^4 + 960z^5 + 404z^6 + 84z^7 + 12z^8 \\
R_{13} &= 1 + 65z + 520z^2 + 1885z^3 + 3250z^4 + 3159z^5 + 1716z^6 + 585z^7 + 104z^8 + 13z^9 \\
R_{14} &= 3 + 70z + 770z^2 + 3290z^3 + 7294z^4 + 8834z^5 + 6482z^6 + 2842z^7 + 812z^8 + 126z^9 + \\
&\quad + 14z^{10} \\
R_{15} &= 1 + 90z + 1050z^2 + 5600z^3 + 14910z^4 + 22806z^5 + 20810z^6 + 12135z^7 + 4440z^8 + \\
&\quad + 1090z^9 + 150z^{10} + 15z^{11} \\
R_{16} &= 3 + 96z + 1456z^2 + 8960z^3 + 29064z^4 + 53536z^5 + 60944z^6 + 44016z^7 + 21160z^8 + \\
&\quad + 6624z^9 + 1424z^{10} + 176z^{11} + 16z^{12} \\
R_{17} &= 1 + 119z + 1904z^2 + 14042z^3 + 53312z^4 + 118286z^5 + 161840z^6 + 144449z^7 + \\
&\quad + 85612z^8 + 34867z^9 + 9520z^{10} + 1819z^{11} + 204z^{12} + 17z^{13} \\
R_{18} &= 3 + 126z + 2520z^2 + 21084z^3 + 94248z^4 + 245196z^5 + 401016z^6 + 428670z^7 + \\
&\quad + 311544z^8 + 155718z^9 + 54864z^{10} + 13266z^{11} + 2280z^{12} + 234z^{13} + 18z^{14} \\
R_{19} &= 1 + 152z + 3192z^2 + 31122z^3 + 159600z^4 + 485184z^5 + 928872z^6 + 1179672z^7 + \\
&\quad + 1022732z^8 + 622744z^9 + 268128z^{10} + 83087z^{11} + 18012z^{12} + 2812z^{13} + 266z^{14} + \\
&\quad + 19z^{15} \\
R_{20} &= 3 + 160z + 4080z^2 + 44520z^3 + 262500z^4 + 916608z^5 + 2103240z^6 + 3024480z^7 + \\
&\quad + 3099020z^8 + 2242080z^9 + 1169408z^{10} + 441100z^{11} + 121830z^{12} + 23920z^{13} + \\
&\quad + 3420z^{14} + 300z^{15} + 20z^{16}
\end{aligned}$$

Anhang 3. Die ersten Polynome $\Pi_q(2_m)$, $\Pi_p(2_m1)$

$$\begin{array}{lll} \Pi_0(2_1) = 0 & \Pi_0(2_2) = 1 & \Pi_0(2_3) = z \\ \Pi_2(2_1) = 1 & \Pi_2(2_2) = 1 & \Pi_2(2_3) = 3 \\ & \Pi_4(2_2) = 1 & \Pi_4(2_3) = 2 \\ & & \Pi_6(2_3) = 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \Pi_0(2_4) = 1+z+z^2 & \Pi_0(2_5) = 3z+2z^2+z^3 \\ \Pi_2(2_4) = 3+3z & \Pi_2(2_5) = 6+6z+3z^2 \\ \Pi_4(2_4) = 6 & \Pi_4(2_5) = 10+5z \\ \Pi_6(2_4) = 3 & \Pi_6(2_5) = 10 \\ \Pi_8(2_4) = 1 & \Pi_8(2_5) = 4 \\ & \Pi_{10}(2_5) = 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \Pi_0(2_6) = 1+3z+7z^2+3z^3+z^4 & \Pi_0(2_7) = 6z+12z^2+13z^3+4z^4+z^5 \\ \Pi_2(2_6) = 6+18z+9z^2+3z^3 & \Pi_2(2_7) = 10+30z+36z^2+12z^3+3z^4 \\ \Pi_4(2_6) = 20+15z+5z^2 & \Pi_4(2_7) = 30+50z+20z^2+5z^3 \\ \Pi_6(2_6) = 22+7z & \Pi_6(2_7) = 49+28z+7z^2 \\ \Pi_8(2_6) = 15 & \Pi_8(2_7) = 40+9z \\ \Pi_{10}(2_6) = 5 & \Pi_{10}(2_7) = 21 \\ \Pi_{12}(2_6) = 1 & \Pi_{12}(2_7) = 6 \\ & \Pi_{14}(2_7) = 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \Pi_0(2_8) = 1+6z+26z^2+31z^3+21z^4+5z^5+z^6 \\ \Pi_2(2_8) = 10+60z+84z^2+60z^3+15z^4+3z^5 \\ \Pi_4(2_8) = 50+110z+90z^2+25z^3+5z^4 \\ \Pi_6(2_8) = 91+105z+35z^2+7z^3 \\ \Pi_8(2_8) = 100+45z+9z^2 \\ \Pi_{10}(2_8) = 65+11z \\ \Pi_{12}(2_8) = 28 \\ \Pi_{14}(2_8) = 7 \\ \Pi_{16}(2_8) = 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \Pi_0(2_9) = 10z+40z^2+80z^3+64z^4+31z^5+6z^6+z^7 \\ \Pi_2(2_9) = 15+90z+207z^2+180z^3+90z^4+18z^5+3z^6 \\ \Pi_4(2_9) = 70+245z+260z^2+140z^3+30z^4+5z^5 \\ \Pi_6(2_9) = 168+280z+175z^2+42z^3+7z^4 \\ \Pi_8(2_9) = 216+189z+54z^2+9z^3 \\ \Pi_{10}(2_9) = 181+66z+11z^2 \\ \Pi_{12}(2_9) = 98+13z \\ \Pi_{14}(2_9) = 36 \\ \Pi_{16}(2_9) = 8 \\ \Pi_{18}(2_9) = 1 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_0(2_{10}) &= 1+10z+70z^2+160z^3+196z^4+115z^5+43z^6+7z^7+z^8 \\
\Pi_2(2_{10}) &= 15+150z+405z^2+535z^3+330z^4+126z^5+21z^6+3z^7 \\
\Pi_4(2_{10}) &= 105+455z+725z^2+500z^3+200z^4+35z^5+5z^6 \\
\Pi_6(2_{10}) &= 280+700z+595z^2+259z^3+49z^4+7z^5 \\
\Pi_8(2_{10}) &= 444+585z+297z^2+63z^3+9z^4 \\
\Pi_{10}(2_{10}) &= 441+308z+77z^2+11z^3 \\
\Pi_{12}(2_{10}) &= 301+91z+13z^2 \\
\Pi_{14}(2_{10}) &= 140+15z \\
\Pi_{16}(2_{10}) &= 45 \\
\Pi_{18}(2_{10}) &= 9 \\
\Pi_{20}(2_{10}) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_0(2_{11}) &= 15z+100z^2+325z^3+480z^4+411z^5+188z^6+57z^7+8z^8+z^9 \\
\Pi_2(2_{11}) &= 21+210z+798z^2+1288z^3+1155z^4+546z^5+168z^6+24z^7+3z^8 \\
\Pi_4(2_{11}) &= 140+840z+1680z^2+1675z^3+850z^4+270z^5+40z^6+5z^7 \\
\Pi_6(2_{11}) &= 462+1512z+1855z^2+1064z^3+357z^4+56z^5+7z^6 \\
\Pi_8(2_{11}) &= 840+1629z+1152z^2+423z^3+72z^4+9z^5 \\
\Pi_{10}(2_{11}) &= 1001+1078z+462z^2+88z^3+11z^4 \\
\Pi_{12}(2_{11}) &= 812+468z+104z^2+13z^3 \\
\Pi_{14}(2_{11}) &= 470+120z+15z^2 \\
\Pi_{16}(2_{11}) &= 192+17z \\
\Pi_{18}(2_{11}) &= 55 \\
\Pi_{20}(2_{11}) &= 10 \\
\Pi_{22}(2_{11}) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_0(2_{12}) &= 1+15z+155z^2+575z^3+1135z^4+1191z^5+771z^6+287z^7+73z^8+9z^9+z^{10} \\
\Pi_2(2_{12}) &= 21+315z+1386z^2+2982z^3+3303z^4+2205z^5+840z^6+216z^7+27z^8+3z^9 \\
\Pi_4(2_{12}) &= 196+1400z+3720z^2+4655z^3+3325z^4+1330z^5+350z^6+45z^7+5z^8 \\
\Pi_6(2_{12}) &= 714+3108z+4907z^2+3955z^3+1715z^4+469z^5+63z^6+7z^7 \\
\Pi_8(2_{12}) &= 1530+3969z+3969z^2+1953z^3+567z^4+81z^5+9z^6 \\
\Pi_{10}(2_{12}) &= 2101+3311z+2002z^2+638z^3+99z^4+11z^5 \\
\Pi_{12}(2_{12}) &= 2016+1820z+676z^2+117z^3+13z^4 \\
\Pi_{14}(2_{12}) &= 1386+675z+135z^2+15z^3 \\
\Pi_{16}(2_{12}) &= 699+153z+17z^2 \\
\Pi_{18}(2_{12}) &= 255+19z \\
\Pi_{20}(2_{12}) &= 66 \\
\Pi_{22}(2_{12}) &= 11 \\
\Pi_{24}(2_{12}) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_0(2_{13}) &= 21z+210z^2+1015z^3+2380z^4+3241z^5+2582z^6+1331z^7+416z^8+91z^9+ \\
&\quad +10z^{10}+z^{11} \\
\Pi_2(2_{13}) &= 28+420z+2394z^2+6160z^3+8850z^4+7308z^5+3850z^6+1224z^7+270z^8+ \\
&\quad +30z^9+3z^{10} \\
\Pi_4(2_{13}) &= 252+2310z+7440z^2+12075z^3+10780z^4+5950z^5+1960z^6+440z^7+50z^8+ \\
&\quad +5z^9
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_6(2_{13}) &= 1092 + 5880z + 12075z^2 + 12362z^3 + 7385z^4 + 2576z^5 + 595z^6 + 70z^7 + 7z^8 \\
\Pi_8(2_{13}) &= 2640 + 9009z + 11718z^2 + 7959z^3 + 3024z^4 + 729z^5 + 90z^6 + 9z^7 \\
\Pi_{10}(2_{13}) &= 4191 + 8932z + 7546z^2 + 3256z^3 + 836z^4 + 110z^5 + 11z^6 \\
\Pi_{12}(2_{13}) &= 4628 + 6110z + 3224z^2 + 910z^3 + 130z^4 + 13z^5 \\
\Pi_{14}(2_{13}) &= 3732 + 2880z + 945z^2 + 150z^3 + 15z^4 \\
\Pi_{16}(2_{13}) &= 2232 + 935z + 170z^2 + 17z^3 \\
\Pi_{18}(2_{13}) &= 1000 + 190z + 19z^2 \\
\Pi_{20}(2_{13}) &= 330 + 21z \\
\Pi_{22}(2_{13}) &= 78 \\
\Pi_{24}(2_{13}) &= 12 \\
\Pi_{26}(2_{13}) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_0(2_{14}) &= 1 + 21z + 301z^2 + 1645z^3 + 4809z^4 + 7861z^5 + 7981z^6 + 5061z^7 + 2155z^8 + \\
&\quad + 579z^9 + 111z^{10} + 11z^{11} + z^{12} \\
\Pi_2(2_{14}) &= 28 + 588z + 3822z^2 + 12250z^3 + 21210z^4 + 22323z^5 + 14518z^6 + 6282z^7 + \\
&\quad + 1710z^8 + 330z^9 + 33z^{10} + 3z^{11} \\
\Pi_4(2_{14}) &= 336 + 3570z + 14310z^2 + 28215z^3 + 32130z^4 + 22050z^5 + 9870z^6 + 2760z^7 + \\
&\quad + 540z^8 + 55z^9 + 5z^{10} \\
\Pi_6(2_{14}) &= 1596 + 10710z + 27055z^2 + 35427z^3 + 26607z^4 + 12593z^5 + 3675z^6 + 735z^7 + \\
&\quad + 77z^8 + 7z^9 \\
\Pi_8(2_{14}) &= 4422 + 18909z + 31689z^2 + 27489z^3 + 14175z^4 + 4401z^5 + 909z^6 + 99z^7 + 9z^8 \\
\Pi_{10}(2_{14}) &= 7931 + 22176z + 24486z^2 + 14410z^3 + 4884z^4 + 1056z^5 + 121z^6 + 11z^7 \\
\Pi_{12}(2_{14}) &= 10023 + 18018z + 13182z^2 + 5070z^3 + 1170z^4 + 143z^5 + 13z^6 \\
\Pi_{14}(2_{14}) &= 9276 + 10485z + 4905z^2 + 1245z^3 + 165z^4 + 15z^5 \\
\Pi_{16}(2_{14}) &= 6471 + 4335z + 1275z^2 + 187z^3 + 17z^4 \\
\Pi_{18}(2_{14}) &= 3432 + 1254z + 209z^2 + 19z^3 \\
\Pi_{20}(2_{14}) &= 1386 + 231z + 21z^2 \\
\Pi_{22}(2_{14}) &= 418 + 23z \\
\Pi_{24}(2_{14}) &= 91 \\
\Pi_{26}(2_{14}) &= 13 \\
\Pi_{28}(2_{14}) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_0(2_{15}) &= 28z + 392z^2 + 2646z^3 + 9016z^4 + 18032z^5 + 22008z^6 + 17557z^7 + 9176z^8 + \\
&\quad + 3316z^9 + 780z^{10} + 133z^{11} + 12z^{12} + z^{13} \\
\Pi_2(2_{15}) &= 36 + 756z + 6048z^2 + 22680z^3 + 48060z^4 + 60966z^5 + 49896z^6 + 26568z^7 + \\
&\quad + 9720z^8 + 2310z^9 + 396z^{10} + 36z^{11} + 3z^{12} \\
\Pi_4(2_{15}) &= 420 + 5460z + 25800z^2 + 62325z^3 + 86000z^4 + 74340z^5 + 41160z^6 + 15450z^7 + \\
&\quad + 3750z^8 + 650z^9 + 60z^{10} + 5z^{11} \\
\Pi_6(2_{15}) &= 2310 + 18480z + 57365z^2 + 91784z^3 + 87024z^4 + 51352z^5 + 20090z^6 + 5040z^7 + \\
&\quad + 889z^8 + 84z^9 + 7z^{10} \\
\Pi_8(2_{15}) &= 7128 + 37719z + 78192z^2 + 86058z^3 + 55944z^4 + 23274z^5 + 6120z^6 + 1107z^7 + \\
&\quad + 108z^8 + 9z^9 \\
\Pi_{10}(2_{15}) &= 14443 + 50908z + 72072z^2 + 54296z^3 + 24706z^4 + 6930z^5 + 1298z^6 + 132z^7 + \\
&\quad + 11z^8 \\
\Pi_{12}(2_{15}) &= 20566 + 48516z + 46488z^2 + 24180z^3 + 7410z^4 + 1456z^5 + 156z^6 + 13z^7
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_{14}(2_{15}) &= 21645 + 33480z + 21600z^2 + 7500z^3 + 1575z^4 + 180z^5 + 15z^6 \\
\Pi_{16}(2_{15}) &= 17280 + 17000z + 7140z^2 + 1649z^3 + 204z^4 + 17z^5 \\
\Pi_{18}(2_{15}) &= 10648 + 6270z + 1672z^2 + 228z^3 + 19z^4 \\
\Pi_{20}(2_{15}) &= 5082 + 1638z + 252z^2 + 21z^3 \\
\Pi_{22}(2_{15}) &= 1871 + 276z + 23z^2 \\
\Pi_{24}(2_{15}) &= 520 + 25z \\
\Pi_{26}(2_{15}) &= 105 \\
\Pi_{28}(2_{15}) &= 14 \\
\Pi_{30}(2_{15}) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(1) &= 1 & \Pi_1(2_11) &= 1 & \Pi_1(2_21) &= 2 \\
& & \Pi_3(2_11) &= 1 & \Pi_3(2_21) &= 2 \\
& & & & \Pi_5(2_21) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_31) &= 2 + 2z & \Pi_1(2_41) &= 3 + 4z + 2z^2 \\
\Pi_3(2_31) &= 5 & \Pi_3(2_41) &= 8 + 4z \\
\Pi_5(2_31) &= 3 & \Pi_5(2_41) &= 9 \\
\Pi_7(2_31) &= 1 & \Pi_7(2_41) &= 4 \\
& & \Pi_9(2_41) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_51) &= 3 + 10z + 6z^2 + 2z^3 & \Pi_1(2_61) &= 4 + 16z + 21z^2 + 8z^3 + 2z^4 \\
\Pi_3(2_51) &= 14 + 12z + 4z^2 & \Pi_3(2_61) &= 20 + 36z + 16z^2 + 4z^3 \\
\Pi_5(2_51) &= 19 + 6z & \Pi_5(2_61) &= 39 + 24z + 6z^2 \\
\Pi_7(2_51) &= 14 & \Pi_7(2_61) &= 36 + 8z \\
\Pi_9(2_51) &= 5 & \Pi_9(2_61) &= 20 \\
\Pi_{11}(2_51) &= 1 & \Pi_{11}(2_61) &= 6 \\
& & \Pi_{13}(2_61) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_71) &= 4 + 28z + 47z^2 + 36z^3 + 10z^4 + 2z^5 \\
\Pi_3(2_71) &= 30 + 76z + 66z^2 + 20z^3 + 4z^4 \\
\Pi_5(2_71) &= 69 + 84z + 30z^2 + 6z^3 \\
\Pi_7(2_71) &= 85 + 40z + 8z^2 \\
\Pi_9(2_71) &= 60 + 10z \\
\Pi_{11}(2_71) &= 27 \\
\Pi_{13}(2_71) &= 7 \\
\Pi_{15}(2_71) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_81) &= 5 + 40z + 105z^2 + 104z^3 + 55z^4 + 12z^5 + 2z^6 \\
\Pi_3(2_81) &= 40 + 156z + 184z^2 + 104z^3 + 24z^4 + 4z^5 \\
\Pi_5(2_81) &= 119 + 216z + 141z^2 + 36z^3 + 6z^4 \\
\Pi_7(2_81) &= 176 + 160z + 48z^2 + 8z^3 \\
\Pi_9(2_81) &= 160 + 60z + 10z^2 \\
\Pi_{11}(2_81) &= 92 + 12z \\
\Pi_{13}(2_81) &= 35 \\
\Pi_{15}(2_81) &= 8 \\
\Pi_{17}(2_81) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_9 1) &= 5 + 60z + 195z^2 + 286z^3 + 195z^4 + 78z^5 + 14z^6 + 2z^7 \\
\Pi_3(2_9 1) &= 55 + 276z + 480z^2 + 360z^3 + 150z^4 + 28z^5 + 4z^6 \\
\Pi_5(2_9 1) &= 189 + 510z + 465z^2 + 210z^3 + 42z^4 + 6z^5 \\
\Pi_7(2_9 1) &= 344 + 480z + 252z^2 + 56z^3 + 8z^4 \\
\Pi_9(2_9 1) &= 376 + 270z + 70z^2 + 10z^3 \\
\Pi_{11}(2_9 1) &= 273 + 84z + 12z^2 \\
\Pi_{13}(2_9 1) &= 133 + 14z \\
\Pi_{15}(2_9 1) &= 44 \\
\Pi_{17}(2_9 1) &= 9 \\
\Pi_{19}(2_9 1) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_{10} 1) &= 6 + 80z + 355z^2 + 656z^3 + 640z^4 + 328z^5 + 105z^6 + 16z^7 + 2z^8 \\
\Pi_3(2_{10} 1) &= 70 + 476z + 1064z^2 + 1140z^3 + 620z^4 + 204z^5 + 32z^6 + 4z^7 \\
\Pi_5(2_{10} 1) &= 294 + 1056z + 1380z^2 + 840z^3 + 291z^4 + 48z^5 + 6z^6 \\
\Pi_7(2_{10} 1) &= 624 + 1280z + 952z^2 + 360z^3 + 64z^4 + 8z^5 \\
\Pi_9(2_{10} 1) &= 820 + 920z + 405z^2 + 80z^3 + 10z^4 \\
\Pi_{11}(2_{10} 1) &= 714 + 420z + 96z^2 + 12z^3 \\
\Pi_{13}(2_{10} 1) &= 434 + 112z + 14z^2 \\
\Pi_{15}(2_{10} 1) &= 184 + 16z \\
\Pi_{17}(2_{10} 1) &= 54 \\
\Pi_{19}(2_{10} 1) &= 10 \\
\Pi_{21}(2_{10} 1) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_{11} 1) &= 6 + 110z + 585z^2 + 1424z^3 + 1752z^4 + 1254z^5 + 511z^6 + 136z^7 + 18z^8 + 2z^9 \\
\Pi_3(2_{11} 1) &= 91 + 756z + 2226z^2 + 3044z^3 + 2310z^4 + 980z^5 + 266z^6 + 36z^7 + 4z^8 \\
\Pi_5(2_{11} 1) &= 434 + 2064z + 3516z^2 + 2990z^3 + 1365z^4 + 384z^5 + 54z^6 + 6z^7 \\
\Pi_7(2_{11} 1) &= 1086 + 3008z + 3156z^2 + 1624z^3 + 484z^4 + 72z^5 + 8z^6 \\
\Pi_9(2_{11} 1) &= 1660 + 2730z + 1715z^2 + 560z^3 + 90z^4 + 10z^5 \\
\Pi_{11}(2_{11} 1) &= 1715 + 1596z + 606z^2 + 108z^3 + 12z^4 \\
\Pi_{13}(2_{11} 1) &= 1246 + 616z + 126z^2 + 14z^3 \\
\Pi_{15}(2_{11} 1) &= 654 + 144z + 16z^2 \\
\Pi_{17}(2_{11} 1) &= 246 + 18z \\
\Pi_{19}(2_{11} 1) &= 65 \\
\Pi_{21}(2_{11} 1) &= 11 \\
\Pi_{23}(2_{11} 1) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_{12} 1) &= 7 + 140z + 945z^2 + 2800z^3 + 4445z^4 + 3996z^5 + 2233z^6 + 752z^7 + 171z^8 + 20z^9 + \\
&\quad + 2z^{10} \\
\Pi_3(2_{12} 1) &= 112 + 1176z + 4256z^2 + 7520z^3 + 7224z^4 + 4200z^5 + 1456z^6 + 336z^7 + 40z^8 + \\
&\quad + 4z^9 \\
\Pi_5(2_{12} 1) &= 630 + 3744z + 8280z^2 + 9036z^3 + 5655z^4 + 2064z^5 + 489z^6 + 60z^7 + 6z^8 \\
\Pi_7(2_{12} 1) &= 1800 + 6560z + 9024z^2 + 6392z^3 + 2528z^4 + 624z^5 + 80z^6 + 8z^7 \\
\Pi_9(2_{12} 1) &= 3190 + 7140z + 6265z^2 + 2800z^3 + 735z^4 + 100z^5 + 10z^6 \\
\Pi_{11}(2_{12} 1) &= 3816 + 5208z + 2832z^2 + 816z^3 + 120z^4 + 12z^5 \\
\Pi_{13}(2_{12} 1) &= 3262 + 2576z + 861z^2 + 140z^3 + 14z^4
\end{aligned}$$

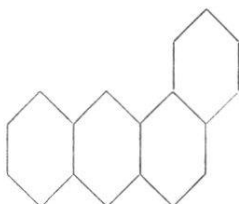
$$\begin{aligned}
\Pi_{15}(2_{12}1) &= 2040+864z+160z^2+16z^3 \\
\Pi_{17}(2_{12}1) &= 945+180z+18z^2 \\
\Pi_{19}(2_{12}1) &= 320+20z \\
\Pi_{21}(2_{12}1) &= 77 \\
\Pi_{23}(2_{12}1) &= 12 \\
\Pi_{25}(2_{12}1) &= 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_{13}1) &= 7+182z+1435z^2+5264z^3+10185z^4+11642z^5+8127z^6+3700z^7+1059z^8+ \\
&\quad +210z^9+22z^{10}+2z^{11} \\
\Pi_3(2_{13}1) &= 140+1736z+7784z^2+16864z^3+20629z^4+15064z^5+7056z^6+2064z^7+ \\
&\quad +414z^8+44z^9+4z^{10} \\
\Pi_5(2_{13}1) &= 882+6516z+17856z^2+24906z^3+19761z^4+9744z^5+2961z^6+606z^7+ \\
&\quad +66z^8+6z^9 \\
\Pi_7(2_{13}1) &= 2892+13280z+23548z^2+21448z^3+11480z^4+3696z^5+780z^6+88z^7+8z^8 \\
\Pi_9(2_{13}1) &= 5830+17150z+19775z^2+12040z^3+4215z^4+930z^5+110z^6+10z^7 \\
\Pi_{11}(2_{13}1) &= 8007+14952z+11280z^2+4464z^3+1050z^4+132z^5+12z^6 \\
\Pi_{13}(2_{13}1) &= 7890+9156z+4389z^2+1134z^3+154z^4+14z^5 \\
\Pi_{15}(2_{13}1) &= 5772+3936z+1176z^2+176z^3+16z^4 \\
\Pi_{17}(2_{13}1) &= 3177+1170z+198z^2+18z^3 \\
\Pi_{19}(2_{13}1) &= 1320+220z+20z^2 \\
\Pi_{21}(2_{13}1) &= 407+22z \\
\Pi_{23}(2_{13}1) &= 90 \\
\Pi_{25}(2_{13}1) &= 13 \\
\Pi_{27}(2_{13}1) &= 1
\end{aligned}$$

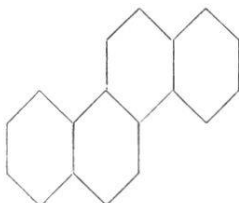
$$\begin{aligned}
\Pi_1(2_{14}1) &= 8+224z+2142z^2+9296z^3+21980z^4+30528z^5+26789z^6+15152z^7+ \\
&\quad +5796z^8+1440z^9+253z^{10}+24z^{11}+2z^{12} \\
\Pi_3(2_{14}1) &= 168+2520z+13440z^2+35640z^3+53190z^4+48888z^5+28560z^6+11160z^7+ \\
&\quad +2820z^8+500z^9+48z^{10}+4z^{11} \\
\Pi_5(2_{14}1) &= 1218+10800z+36360z^2+62320z^3+62412z^4+38640z^5+15680z^6+ \\
&\quad +4080z^7+735z^8+72z^9+6z^{10} \\
\Pi_7(2_{14}1) &= 4488+25520z+56232z^2+65016z^3+44128z^4+18984z^5+5160z^6+952z^7+ \\
&\quad +96z^8+8z^9 \\
\Pi_9(2_{14}1) &= 10252+38160z+56490z^2+44240z^3+20760z^4+6000z^5+1145z^6+120z^7+ \\
&\quad +10z^8 \\
\Pi_{11}(2_{14}1) &= 15938+39144z+38832z^2+20776z^3+6540z^4+1308z^5+144z^6+12z^7 \\
\Pi_{13}(2_{14}1) &= 17913+28560z+18900z^2+6720z^3+1435z^4+168z^5+14z^6 \\
\Pi_{15}(2_{14}1) &= 15048+15120z+6480z^2+1520z^3+192z^4+16z^5 \\
\Pi_{17}(2_{14}1) &= 9648+5760z+1557z^2+216z^3+18z^4 \\
\Pi_{19}(2_{14}1) &= 4752+1540z+240z^2+20z^3 \\
\Pi_{21}(2_{14}1) &= 1793+264z+22z^2 \\
\Pi_{23}(2_{14}1) &= 508+24z \\
\Pi_{25}(2_{14}1) &= 104 \\
\Pi_{27}(2_{14}1) &= 14 \\
\Pi_{29}(2_{14}1) &= 1
\end{aligned}$$

Anhang 4. Beispiele

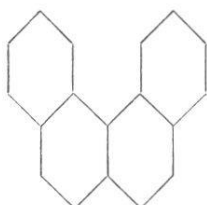
Den in Helv. 46,1 (1963) angegebenen Beispielen sei beigelegt



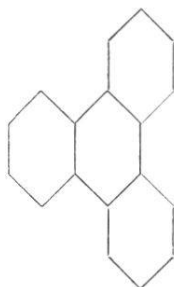
$$S = 25 + 429z + 4785z^2 + 29688z^3 + 112599z^4 + 265557z^5 + 407661z^6 + 415820z^7 + \\ + 290976z^8 + 140897z^9 + 48593z^{10} + 11555z^{11} + 1984z^{12} + 202z^{13} + 16z^{14}$$



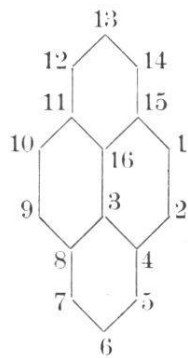
$$S = 31 + 478z + 4995z^2 + 29958z^3 + 112291z^4 + 264638z^5 + 407284z^6 + 416494z^7 + \\ + 291736z^8 + 140990z^9 + 48335z^{10} + 11396z^{11} + 1947z^{12} + 198z^{13} + 16z^{14}$$



$$S = 31 + 476z + 4974z^2 + 29936z^3 + 112338z^4 + 264776z^5 + 407225z^6 + 416352z^7 + \\ + 291669z^8 + 141084z^9 + 48402z^{10} + 11392z^{11} + 1925z^{12} + 192z^{13} + 15z^{14}$$



$$S = 36 + 507z + 5184z^2 + 30888z^3 + 114318z^4 + 267051z^5 + 408110z^6 + 415140z^7 + \\ + 289365z^8 + 139286z^9 + 47595z^{10} + 11196z^{11} + 1904z^{12} + 192z^{13} + 15z^{14}$$



$$S = 14 + 147z + 1133z^2 + 4855z^3 + 13873z^4 + 29340z^5 + 46482z^6 + 52782z^7 + 42646z^8 + \\ + 23629z^9 + 9504z^{10} + 2515z^{11} + 499z^{12} + 51z^{13} + 5z^{14}$$