

4. Giulio MILAZZO. — Sullo spettro d'assorbimento del N-metilpirrolo.

In una nota precedente ⁽¹⁾ sono stati pubblicati i risultati ottenuti nello studio dello spettro di assorbimento del pirrolo e del N-deuteriopirrolo. Per approfondire le nostre conoscenze su queste interessantissime sostanze ho voluto esaminare anche lo spettro di assorbimento del più semplice pirrolo alchilato all'azoto, cioè del N-metilpirrolo, per confrontarlo collo spettro del pirrolo semplice e del N-deuteriopirrolo già studiati. Ciò è tanto più interessante in quanto lo spettro di questo composto non è stato ancora esaminato.

I risultati ottenuti dalla interpretazione degli spettri del pirrolo e del deuteriopirrolo lasciano presupporre che lo spettro del metilpirrolo debba essere differente da quello degli altri due pirroli, data la fondamentale variazione verificatasi nel gruppo imminico, variazione che si è già estrinsecata facendo scomparire una forte anomalia notata nel calore latente di fusione del pirrolo ⁽²⁾.

La tecnica e gli apparecchi usati sono stati già descritti nella nota precedente sul pirrolo, in questa nota si danno quindi soltanto i risultati sperimentali e l'interpretazione dello spettro. A complemento dei dati sperimentali è da aggiungere che la dispersione dello spettrografo al centro della zona dello spettro a frequenze minori, zona che non compare nello spettro del pirrolo, cioè a $2425 \text{ \AA}$, è di $10 \text{ \AA/mm}$.

DESCRIZIONE DELLO SPETTRO.

Lo spettro del metilpirrolo si presenta fundamentalmente diverso dallo spettro del pirrolo. Anzitutto già da una osservazione superficiale esso può essere suddiviso in due zone di caratteristiche nettamente differenti. La prima zona si estende da 2600 fino a $2250 \text{ \AA}$ circa; dopo un intervallo di relativa trasparenza si ha una seconda zona di assorbimento tra 2170 e $2080 \text{ \AA}$ circa. Non è possibile dire se esistono altre bande di assorbimento oltre

⁽¹⁾ G. MILAZZO, *Spectrochimica Acta* 2, 245 (1942); *Rend. accad. Italia*. VII 4, 87, (1942).

⁽²⁾ G. MILAZZO, *Boll. sci. Fac. chim. ind., Bologna* 94, (1941).

1980 Å dato che a questa lunghezza d'onda si arresta il campo di misura dell'apparecchio usato, come non è neanche possibile sapere se esistono altre bande verso le frequenze minori, la cui intensità relativa sia inferiore a 0,0024, 0, volendo usare una unità di misura assoluta, il cui coefficiente di estinzione molecolare ϵ , calcolato naturalmente soltanto come ordine di grandezza in base alla tensione di vapore massima ed allo spessore dello strato di vapore assorbente, sia inferiore a circa 2. Anche nel caso del metilpirrolo si nota un debole assorbimento continuo che si sovrappone special-

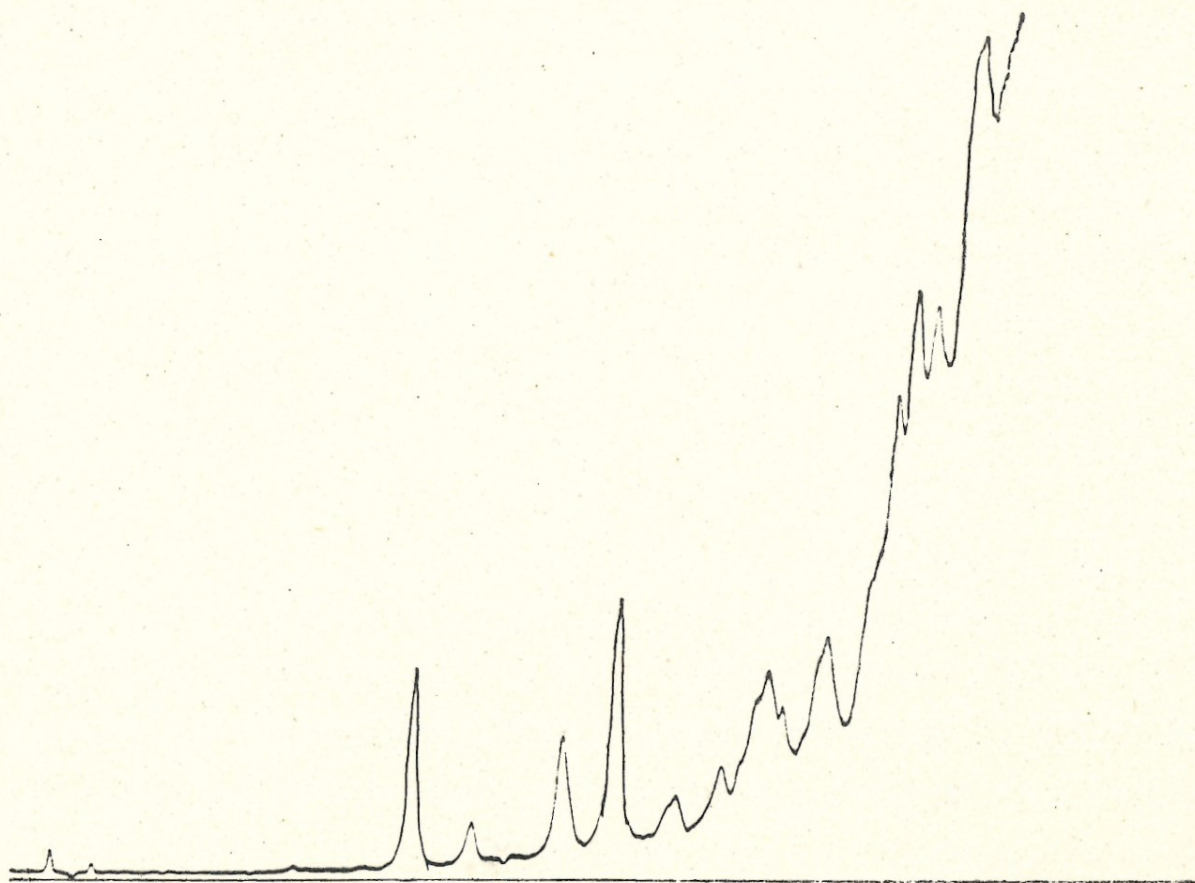


FIG. 1.

mente alla seconda zona dello spettro: esso presenta una intensità crescente verso le minori lunghezze d'onda e coll'aumentare della pressione si sposta leggermente verso il rosso. Per quanto sia molto difficile la determinazione quantitativa dell'intensità, sia pure relativa, di un assorbimento continuo su un fondo anch'esso continuo e di intensità variabile, quale è quello emesso dal tubo a idrogeno usato come sorgente luminosa, pure si ha l'impressione che l'assorbimento continuo del metilpirrolo sia forse un po' più intenso che non quello del pirrolo.

La prima zona è costituita da un gran numero di bande strette e molto nitide, col massimo ben pronunciato e perfettamente individuabile coll'errore di qualche cm^{-1} sulle fotometrie. La fig. 1 riproduce la fotometria di un tratto di questa parte dello spettro per mostrare meglio di qualsiasi de-

scrizione l'aspetto e le caratteristiche di tali bande. Spostandosi verso l'ultravioletto le bande di assorbimento, pur continuando a rimanere abbastanza nitide, perdono a poco a poco il carattere di estrema nitidezza presentato dalle prime bande, finchè le ultime si presentano piuttosto diffuse, però sempre con un massimo di assorbimento ben definito. In questa zona le bande sono tavolta riunite in gruppi di aspetto simile con una differenza di frequenze che si ripete regolarmente.

La seconda zona dello spettro ha invece aspetto e caratteristiche totalmente differenti da quelle della zona precedente ed analoghe invece a quelle dello spettro del pirrolo semplice. Precisamente si osserva in questa zona un

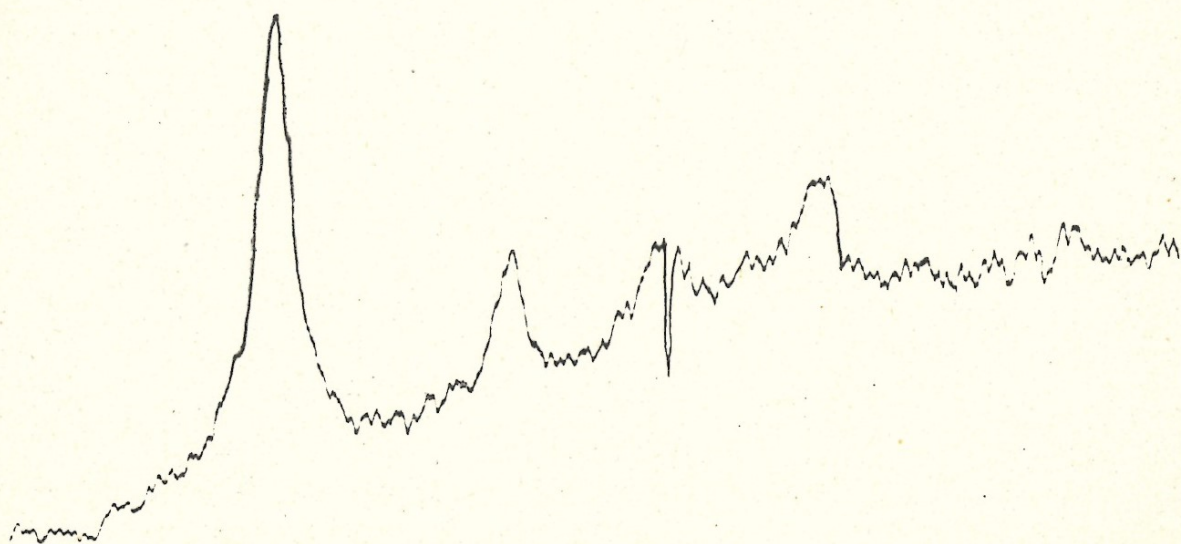


FIG. 2.

piccolo numero di bande larghe e diffuse, con un massimo meno facilmente individuabile, ragion per cui l'errore di misura è notevolmente maggiore. Per mostrare la fondamentale differenza tra queste due zone dello spettro è riprodotta nella fig. 2 la fotometria di alcune bande della seconda zona spettrale. Come è stato già accennato, a queste bande si sovrappone anche un debole assorbimento continuo.

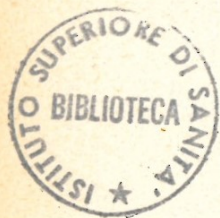
La tabella 1 riporta tutte le bande misurate con tutte le osservazioni che possono essere fatte su di esse. Anche in questo caso, come per il pirrolo, l'unità di grandezza per la misura relativa dell'intensità delle bande è rappresentata da $1/P \times D$, cioè dall'inverso del prodotto della pressione, alla quale la banda in esame appare, per lo spessore dello strato di vapore attraversato dal fascio di raggi. La tabella dà anche l'ordinamento più probabile delle singole bande individuato dagli stati iniziali e finali: per mezzo della lettera A si indica lo stato elettronico fondamentale, per mezzo della lettera B si indica il primo livello elettronico eccitato e per mezzo della lettera C si indica il secondo livello elettronico eccitato. Il numero tra parentesi che segue l'indicazione dello stato elettronico indica il valore delle oscil-

TABELLA I.

$\lambda_{aria} \text{ \AA}$	$\nu_{vib}^* \text{ cm}^{-1}$	Errore $\pm \text{ cm}^{-1}$	Larghezza cm^{-1}	Intensità I/P	Aspetto	S T A			$\nu_{calc.}^* \text{ cm}^{-1}$
						iniziale		finale	
2600,2	38447	0	24	0,0024	(n)	A (964 × 3 ; 1513)		B (767)	38370
? 2595,7	38514	6	—	0,0024	—	?		?	—
2589,9	38600	0	31	0,0040	n	A (964 × 2 ; 1513) A (964 × 3 ; 1075)		B (0) B (519)	38567 38560
2539,4	39368	3	22	0,0040	(n)	A (964 × 2 ; 1513)		B (767)	39334
2529,3	39525	1	22	0,0067	n	A (964 ; 1513)		B (0)	39531
2477,3	40354	3	55	0,0024	d	A (349 ; 1302) A (349 ; 630 ; 667)		B (0) B (0)	40357 40362
2470,0	40474	2	33	0,0040	n	A (1513) A (964 ; 1075)		B (0) B (519)	40495 40488
2462,4	40599	2	33	0,020	nn	A (630 × 3)		B (460)	40578
2455,9	40706	2	33	0,0040	n	A (1302) A (630 ; 667)		B (0) B (0)	40706 40711
? 2445,4	40881	0	—	0,0024	—	A (630 ; 964)		B (460)	40874
2438,3	41000	8	34	0,0040	n	A (1302) A (630 ; 667) A (964 ; 1075)		B (284) B (284) B (519 + 2)	40990 40995 41007
2435,7	41044	8	26	0,040	nn	A (964)		B (0)	41044
? 2431,3	41123	—	—	0,020	—	A (349 ; 1302) A (349 ; 630 ; 667)		B (767) B (767)	41124 41129
2430,6	41131	17	17	0,020	(n)	A (667 ; 1302) A (630 ; 667 × 2)		B (1103) B (1103)	41142 41147

Segue: TABELLA I.

$\lambda_{aria} \text{ \AA}$	$\nu^*_{\text{vuoto}} \text{ cm}^{-1}$	Errore $\pm \text{ cm}^{-1}$	Larghezza cm^{-1}	Intensità I/P	Aspetto	S T A I			$\nu^*_{\text{calc.}} \text{ cm}^{-1}$
						iniziale		finale	
2425,6	41214	0	34	0,040	nn	A (630 $\times$ 2) A (349 ; 964)	B (460) B (519)		41208 41214
2416,0	41378	12	36	0,74	nn	A (630)	B (0)		41378
2405,4	41560	7	34	0,13	nn	A (964)	B (519)		41563
2397,2	41703	3	35	0,020	(n)	A (1075)	B (767)		41700
2389,1	41844	6	44	0,40	nn	A (630) A (964)	B (460) B (284 ; 519)		41838 41847
2379,8	42008	4	41	0,74	nn	A (0)	B (0)		42008
2371,2	42160	7	21	0,13	(n)	A (964) A (349 ; 630) A (1075)	B (1103) B (1138) B (460 ; 767)		42147 42167 42160
2369,4	42192	8	50	0,13	nn	A (630 ; 667) A (1302)	B (284 $\times$ 2 ; 902) B (284 $\times$ 2 ; 902)		42181 42176
2361,8	42328	7	29	0,067	nn	A (964) A 630 $\times$ 2) A (349 ; 964)	B (519 ; 767) B (460 ; 1103) B (519 ; 1103)		42330 42311 42317
2358,4	42389	—	—	0,13	—	A (964)	B (1338)		42382
2356,0	42432	2	16	0,13	(n)	A (964) A (667) A (1302) A (630 ; 667)	B (284 ; 1103) B (1103) B (460 ; 1255) B (460 ; 1255)		42431 42444 42421 42426
2354,0	42468	2	33	0,13	(n)	A (0) A (964) A (1075) A (630 $\times$ 2)	B (460) B (519 ; 902) B (767 $\times$ 2) B (460 ; 1255)		42468 42465 42467 42463



Segue: TABELLA I.

λ_{aria} Å	ν_{vuoto}^* cm ⁻¹	Errore $\pm$ cm ⁻¹	Larghezza cm ⁻¹	Intensità I/P	Aspetto	S T A			$\nu_{calc.}^*$ cm ⁻¹
						iniziale		finale	
2351,6	42511	3	16	0,13	(n)	A (630)		B (1138)	42516
2346,3	42607	5	16	0,067	(n)	A (630) A (964) A (1075)		B (460 ; 767) B (460 ; 1103) B (767 ; 902)	42605 42607 42602
2344,7	42736	0	32	0,13	nn	A (630)		B (1255)	42633
2337,1	42775	7	—	0,067	—	A (0)		B (767)	42775
2333,4	42843	6	17	0,13	n	A (964) A (964)		B (460 ; 1338) B (519 × 2 ; 767)	42842 42849
2330,4	42898	4	22	0,13	n	A (0) A (0)		B (902) B (460 + 2)	42910 42928
2327,0	42961	0	34	0,067	n	A (630) A (667) A (1075)		B (460 ; 1138) B (519 ; 1103) B (767 ; 1255)	42976 42963 42955
2323,0	43035	—	—	0,067	—	A (630) A (630) A (964)		B (519 ; 1138) B (460 × 2 ; 767) B (460 × 2 ; 1103)	43035 43065 43067
2331,2	43068	4	34	13	(n)	A (0)		B (284 ; 767)	43059
2319,5	43099	—	—	0,067	—	A (0) A (630)		B (1103) B (460 ; 1255)	43111 43093
2294,1	43577	4	76	0,74	d	A (0) A (964) A (349 ; 964)		B (460 ; 1103) B (519 ; 767 ; 1255) B (519 ; 1103 ; 1255)	43571 43585 43572
2283,8	43773	12	63	0,74	d	A (630)		B (1138 ; 1255)	43771

Segue: TABELLA I.

λ aria $\text{\AA}$	ν^*_{vuoto} cm^{-1}	Errore $\pm$ cm^{-1}	Larghezza cm^{-1}	Intensità 1/P	Aspetto	S T		I	$\nu^*_{\text{calc.}}$ cm^{-1}
						iniziale		finale	
2275,0	43942	4	63	0,74	d	A (964)		B (460 ; 1103 ; 1138)	43945
2263,0	44175	10	78	0,74	d	A (0)		B (284 ; 767 ; 1103)	44162
2175,5	46037	10	85	5,0	dd	A (630)		C (0)	46028
2142,6	46658	5	85	2,5	dd	A (0)		C (0)	46658
2124,2	47062	—	84	1,55	dd	A (630)		C (1034)	47062
2106,9	47448	4	83	1,55	dd		?	?	—
2096,1	47962	10	68	5,5	dd	A (0)		C (1034)	47962
2084,8	47951	8	80	0,74	dd	A (630)		C (1034 $\times$ 2)	48096

per il metilpirrolo e 47320 cm^{-1} per il pirrolo). Si osserva ancora una seconda banda che si ordina bene come prebanda corrispondente alla oscillazione 630 cm^{-1} , del tutto analoga alla corrispondente prebanda 650 cm^{-1} del pirrolo. Queste osservazioni inducono ad attribuire senz'altro tale zona dello spettro ad un salto elettronico analogo a quello che ha luogo nel pirrolo non sostituito. Lo spostamento di 700 cm^{-1} circa tra le corrispondenti bande 0.0 si spiega facilmente colla sostituzione dell'atomo di idrogeno con un gruppo CH_3 . Esempi di spostamento della banda 0.0

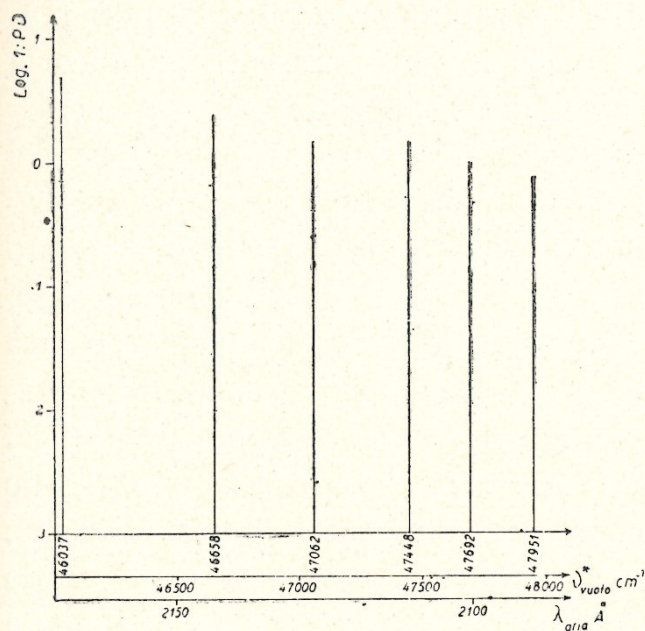


FIG. 4.

per effetto di una simile metilazione, la quale può agire sia in senso batocromo che in senso ipsocromo, sono noti tanto nel campo alifatico che in quello aromatico; ioduro di metile $\rightarrow$ ioduro di etile ⁽⁴⁾, benzolo $\rightarrow$ toluolo ⁽⁵⁾, pirene $\rightarrow$ metilpirene ⁽⁶⁾ ecc.

Una contraddizione apparente a questa interpretazione potrebbe essere data dal fatto che la banda ordinata come 0.0 di questo salto elettronico ha una intensità minore della corrispondente prebanda 630 cm^{-1} , dato che il numero di molecole presenti allo stato fondamentale col primo quanto della

oscillazione 630 cm^{-1} è, in dipendenza della distribuzione di Boltzmann ⁽⁷⁾, minore del numero di molecole presenti allo stato fondamentale privo di oscillazione: ci si potrebbe attendere in prima approssimazione una intensità della prebanda 1.0 minore della intensità della banda 0.0. E' da notare però anzitutto che le probabilità di salto per le due bande suddette possono essere notevolmente differenti: esempio caratteristico il benzolo ⁽⁸⁾ in cui la banda 0.0 del salto elettronico, che dà origine allo spettro di bande posto nell'ultravioletto vicino ($2700\text{--}2200\text{ Å}$), appartiene ad un salto elet-

⁽⁴⁾ A. HENRICI e H. GRIENEISEN Z., physik. Chem. B 30, 1 (1935); A. HENRICI e G. MILAZZO, Z., physik. Chem. B. 33, 201, (1936).

⁽⁵⁾ K. L. WOLFF e W. HEROLD, Z. physik. Chem. B 13 212 (1931).

⁽⁶⁾ W. F. MAYNEORD, E.M.F. Roe Proc. Roy. Soc. A 152 299 (1935).

⁽⁷⁾ K. F. BONHOEFFER e P. HARTEK, Grundlagen der Photochemie T. STEINKOPF. Dresden, Leipzig (1933), pag. 36.

⁽⁸⁾ H. SPONER e E. TELLER, Rev. mod. Phys. 13 115 (1941), ivi letteratura precedente.

tronico interdetto, date le rispettive simmetrie dei livelli iniziale e finale, mentre la sovrapposizione di una oscillazione non totalsimmetrica allo stato iniziale oppure allo stato finale, variando la simmetria totale, rende possibile il salto elettronico, dando così origine ad una maggiore intensità della prebanda 1·0 rispetto alla intensità della banda 0·0, la cui effettiva presenza nello spettro di assorbimento del benzolo è dubbia.

In secondo luogo si può anche applicare alle molecole poliatomiche il principio di Franck e Condon, secondo il quale si ha la massima probabilità per un salto elettronico tale che le posizioni nello spazio dei nuclei degli atomi costituenti la molecola subiscano gli spostamenti relativi minori possibili. Se quindi le posizioni dei nuclei degli atomi costituenti la molecola del metilpirrolo si trovano, al livello elettronico superiore privo di oscillazioni, in una posizione relativa corrispondente piuttosto alla posizione dei nuclei nella molecola allo stato elettronico fondamentale con una oscillazione eccitata, anzichè a quella dei nuclei nella molecola allo stesso stato elettronico fondamentale privo però di oscillazioni, si avrà come conseguenza che il rapporto tra le relative intensità delle bande 0·0 e 1·0 sarà spostato a favore della banda 1·0 in dipendenza dell'entità dello spostamento relativo dei nuclei atomici conseguente all'eccitazione elettronica. Una simile distribuzione delle intensità, anomala rispetto alla ripartizione di Boltzmann è abbastanza frequente nel caso delle molecole biatomiche. Una distribuzione di intensità analoga si riscontra anche nell'altro campo spettrale in cui la prebanda 630 cm^{-1} ha una intensità uguale a quella della banda 0·0.

Effettivamente nel caso del metilpirrolo si deve ammettere che si sia verificata una notevole variazione nella posizione relativa dei nuclei atomici nella molecola, specialmente per il salto elettronico C. Infatti le bande corrispondenti a tale salto elettronico si presentano larghe, diffuse e coperte da un debole assorbimento continuo. Ciò significa che al livello elettronico superiore si ha con una certa probabilità, non tanto piccola, una decomposizione della molecola, che può essere interpretata come indebolimento delle forze di valenza: tale indebolimento corrisponde in genere ad un aumento delle distanze nucleari.

Una conferma di tale interpretazione si trova nella distribuzione delle intensità nella zona a frequenza minore.

L'unica oscillazione che si osserva allo stato elettronico eccitato ha la frequenza di 1034 cm^{-1} , la quale rispetto alla frequenza Raman 2819 cm^{-1} presenta una variazione percentuale dell'energia di oscillazione del 63 %, cioè dello stesso ordine di grandezza osservato nello spettro del pirrolo. Questa notevolissima variazione dell'energia di oscillazione è ancora una conferma indiretta della variazione della posizione relativa dei nuclei atomici nella molecola in conseguenza dell'indebolimento delle forze di

valenza per effetto del salto elettronico. Tale banda va ordinata con grandissima probabilità alla oscillazione di valenza N-CH_3 , analoga alle oscillazioni di valenza N-H ed N-D osservate nel pirrolo e nel deuteriopirrolo.

Salto elettronico B. — La zona di assorbimento a frequenze minori si estende, come è stato già accennato, per un campo abbastanza vasto: da 2600 a 2250 $\text{\AA}$ ed abbraccia quindi una estensione di 6000 cm^{-1} . In essa si osserva un gran numero di bande, per la maggior parte nitide e strette, che diventano però sempre meno nitide man mano che la frequenza aumenta, finchè l'ultimo gruppo di quattro ha un aspetto piuttosto diffuso. Senza dubbio lo stato finale della molecola al quale arriva il salto elettronico, che dà origine all'assorbimento in questo campo spettrale, è uno stato stabile, capace quindi di presentare un numero notevole di oscillazioni, le quali possono essere osservate o no nello spettro di assorbimento nell'ultravioletto non soltanto in dipendenza della loro localizzazione nella molecola, ma anche in dipendenza della loro simmetria e della simmetria degli stati elettronici iniziale e finale.

Dato il grande intrico di bande è stato necessario un lungo e paziente lavoro di selezione per arrivare a proporre un ordinamento il quale, anche se ad una analisi più affinata potrà mostrare la necessità di rettifiche o migliorie in qualche dettaglio, rende però ragione di tutti i fatti sperimentali osservati. Tale ordinamento risulta senz'altro dalla tabella 1, a complemento della quale è da aggiungere, oltre quanto già detto precedentemente e nella nota sugli spettri del pirrolo e del deuteriopirrolo, che l'errore rappresenta lo scarto massimo tra il valore medio della frequenza di ogni banda, ricavato da tutte le misurazioni e riportato nella tabella, e le misure singole. Nel calcolo delle frequenze, oltre che del fattore di anarmonicità, già citato nella nota precedente, non si è potuto tener conto neanche di una eventuale interazione per combinazione di frequenze differenti, che potrebbe portare ad una piccola variazione del valore dell'energia totale di oscillazione effettivamente accumulata nella molecola, rispetto alla somma delle singole energie di oscillazione. In tali casi bisogna tener presente che è possibile, anzi prevedibile, una maggiore discordanza tra la frequenza misurata e quella calcolata.

Anche in questo campo si osserva che la distribuzione delle intensità nelle prebande non corrisponde alla ripartizione di Boltzmann, precisamente tutte le prebande presentano una intensità maggiore di quella prevedibile in base alla suddetta ripartizione. In particolare si osserva che la prebanda corrispondente alla oscillazione 630 cm^{-1} ha una intensità uguale a quella della banda 0.0. Questo fenomeno può essere interpretato collo stesso criterio usato per la zona a frequenze maggiori, applicando cioè il principio di Franck e Condon, ed è nello stesso tempo una conferma della probabile esattezza di tale interpretazione. A tal proposito è soltanto da osservare che

la variazione relativa della posizione dei nuclei atomici per effetto del salto elettronico B, dev'essere notevolmente minore che non nel caso del salto elettronico C: sia perchè il rapporto tra le intensità delle bande 0.0 e 1.0 è in questo caso più vicino a quello ricavato dalla ripartizione di Boltzmann che non nel caso precedente, sia perchè lo studio di questo campo spettrale ha mostrato come la molecola sia stabile anche allo stato elettronico eccitato, il che significa che le forze di valenza non hanno subito un indebolimento notevole e quindi che anche le distanze interatomiche hanno subito una variazione minore che non nel caso del salto elettronico C.

Riassumendo i dati della tabella 1 relativamente alle oscillazioni osservate, sia allo stato fondamentale sia a quello eccitato per il salto elettronico B, si ha la tabella 2. Risulta evidente dalla tabella 2 come sia fondato attribuire la zona dello spettro a frequenze minori ad un salto elettronico differente da quello che dà origine alla zona dello spettro nel campo delle minori lunghezze d'onda.

Tale salto di importo energetico minore, interdetto nella molecola del pirrolo non sostituito, porta, come è stato già accennato, ad un livello superiore stabile. La stabilità del livello elettronico superiore risulta dall'assenza di assorbimento continuo sovrapposto a questa zona spettrale, dalla nitidezza delle bande di assorbimento, dall'abbondanza di oscillazioni anche allo stato elettronico eccitato, e dalla piccola variazione percentuale della energia di oscillazione, nel passaggio dal livello elettronico fondamentale a quello eccitato, per le varie oscillazioni che compaiono anche al livello superiore, variazione che si mantiene dello stesso ordine di grandezza per tutte le frequenze di oscillazione osservate in questa zona spettrale.

TABELLA II.

Raman ⁽⁹⁾	U V		$\Delta \nu$	$\Delta \nu \%$
	osc. fond.	osc. ecc.		
354	349	284	65	18,6
607	630	460	170	26,0
660	667	519	148	22,2
962	964	767	197	20,4
1084	1075	902	173	16,1
1283	1302	1103	199	15,3
1380	—	1138	242	17,5
1504	1513	1255	258	17,0
—	—	1338	—	—

La variazione percentuale dell'energia di oscillazione relativamente piccola dimostra che le forze di valenza che tengono insieme l'edificio molecolare non hanno subito un indebolimento considerevole.

(⁹) G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI e P. PRATESI, Z., physik. Chem. B 25, 348, (1934).

Dato il notevolissimo numero di oscillazioni, la progressiva diminuzione della nitidezza verso le maggiori frequenze può essere interpretata come un fenomeno analogo alla predissociazione. Considerando infatti le varie curve di potenziale, ognuna delle quali compete ad una particolare oscillazione, sempre però per lo stesso salto elettronico, è molto probabile che si verifichino intersezioni delle varie curve. D'altra parte è anche evidente che l'importo massimo di energia che può essere accumulato in una certa oscillazione molecolare, oltre il quale si ha naturalmente la dissociazione della molecola, varia in dipendenza delle singole masse oscillanti, della costante di forza e del fattore di anarmonicità caratteristiche di ogni oscillazione.

La costante di forza, ed il fattore di anarmonicità corrispondente, sono anch'esse funzione, come le masse oscillanti, delle specie atomiche impegnate e variano ancora in dipendenza del tipo di legame esistente. La molecola presenta quindi differenti valori di energia di dissociazione corrispondenti alle varie possibilità secondo le quali una molecola poliatomica può dissociarsi ed ai frammenti risultanti dalla rottura di uno o più legami impegnati nelle rispettive oscillazioni. Ciò equivale ad ammettere che il ramo orizzontale delle varie curve di potenziale si trovi a livelli energetici differenti per le varie oscillazioni della molecola. Se quindi le regole di selezione ed i caratteri di simmetria delle oscillazioni corrispondenti lo permettono, può verificarsi un passaggio da una curva di potenziale ad un'altra, corrispondente ad un'altra oscillazione dello stesso livello elettronico, che abbia però il ramo orizzontale più basso, dando origine in tal modo ad un fenomeno che può essere definito « predissociazione per oscillazione ». Il passaggio della energia di oscillazione da una oscillazione ad un'altra nella stessa molecola sarebbe legato ad una migrazione di energia all'interno della molecola, fenomeno che è stato dimostrato sperimentalmente in vari casi ⁽¹⁰⁾.

La progressiva diminuzione della nitidezza potrebbe essere provocata ancora da un fenomeno di risonanza. Si può infatti osservare che qualcuna delle frequenze di oscillazione più elevate presenta quasi lo stesso valore che la somma di due frequenze differenti o di due quanti della stessa frequenza, per esempio $460 \times 2 = 920 \cong 902$; $460 + 902 = 1362 \cong 1338$ ecc. Tali coincidenze potrebbero provocare fenomeni di risonanza per effetto dei quali diventa anche possibile il verificarsi di un allargamento delle bande di assorbimento corrispondenti.

Il metilpirrolo esaminato mi è stato gentilmente fornito allo stato di estrema purezza di S. E. il Prof. Bonino, direttore dell'Istituto Chimico

⁽¹⁰⁾ G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., 47, 73, (1941), ivi letteratura precedente.

« G. Ciamician » della Università di Bologna, che desidero ringraziare ancora una volta per l'interesse dimostrato al lavoro e per le numerose discussioni avute su questo argomento.

RIASSUNTO

Viene esaminato lo spettro di assorbimento del N-metilpirrolo che consta di due zone di caratteristiche nettamente differenti poste la prima tra 2600 e 2250 Å circa e la seconda tra 2170 e 2080 Å circa.

Le due zone di assorbimento vengono attribuite a due salti elettronici distinti, dei quali quello a frequenze minori porta ad un livello elettronico stabile dando così origine ad un complicato spettro di oscillazione che viene analizzato dettagliatamente, mentre quello a frequenze maggiori porta ad un livello elettronico meno stabile.

Vengono quindi discusse le particolarità dei due salti elettronici e degli spettri di oscillazione sovrapposti.

SUMMARIUM

N - Methylpyrrholi perscrutatur spectrum absorptionis, quod duabus constat zonis penitur inter se differentibus; altera enim sita est ad 2600-2250, Å, altera ad 2170-2080 Å. Hae autem absorptionis zonae saltibus electronicis tribuuntur plane distinctis, quorum ille qui lentius frequentatur ad stabilem adducit libellam electronicam, quare fit ut multiplex oriatur spectrum oscillatorium, quod quidem singillatim exquiritur; ille autem saltus qui frequentatur celerius ad libellam adducit non ita stabilem. Accurate denique disquiritur quae sint alterutrius electronici saltus notae propriae, in spectris autem oscillatoriiis superpositis, quaecumque sunt eorum maxime propria.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità. Laboratorio di Chimica.
