

*Etude sur le Révélateur Photographique 1-Phényl-3-pyrazolidone. I.
Titrage Argentopotentiométrique et Observation à
l'Aide de l'Absorption Infrarouge*

Par Shinichi KIKUCHI et Hiromi YOSHIDA

(Reçu le 11 Septembre 1961)

Le révélateur, 1-phényl-3-pyrazolidone, qui fut introduit en Angleterre¹⁾ sous le nom commercial de "Phénidone" en 1951 est maintenant un produit populaire et se synthétise même au Japon. Il y a déjà beaucoup de rapports sur les recherches théoriques et les applications de ce produit. Les présents auteurs ont fait un premier rapport concernant l'étude potentiométrique de ce produit en 1957²⁾ et ont continué leurs recherches pour en éclaircir le mécanisme du développement photographique. Ils ont trouvé que le titrage argentopotentiométrique de la solution aqueuse de la 1-phényl-3-pyrazolidone entre les pH 5 et 11 présente des caractères communs avec le résultat du développement essayé dans ces intervalle de pH³⁾. Dans ce présent travail, ils ont voulu savoir quelle était la structure de la forme oxydée par l'ion argent au cours du titrage et extraire la partie organique des produits

titrés à chaque pH, pour l'essai au spectre infrarouge. Dans la suite des expériences, la 1-phényl-3-pyrazolidone est oxydée dans diverses conditions et à chaque pH, les produits obtenus dans les phases solide et liquide sont soumis à l'essai des spectres d'absorption infrarouge, visible et ultraviolet.

Expérimental et Résultats

Echantillons. — Comme échantillons, 4 marques commerciales de 1-phényl-3-pyrazolidone (notées dans ce rapport comme 1P, 2P, 3P et 4P) ont été employées. Ils ont été desséchés pendant 2 heures à 100°C et soumis aux mesures suivantes :

1. Absorption infrarouge.
2. Analyse élémentaire.
3. Diffraction aux rayons X.
4. Essai de développement photographique.

Analyses Élémentaires. — Les analyses élémentaires de 4 échantillons sont données dans les tableaux I et II.

D'après les analyses élémentaires, 2P est considéré comme le meilleur.

1) O. Kendall, *Brit. J. Phot.*, 100, 56 (Jan. 30, 1953).

2) S. Kikuchi et H. Yoshida, Conférence de la Soc. Photo. Sci. Japon, 1957.

3) T. H. James, W. Vanselow, *Phot. Sci. Tech. Série 2*, 1, 7 (1954).

TABLEAU I. POURCENTAGES DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE DES 4 MARQUES

	C calculé %	C observé %	H calculé %	H observé %
1P	66.67	66.87	6.17	6.25
2P	66.67	66.62	6.17	6.14
3P	66.67	66.82	6.17	6.24
4P	66.67	66.74	6.17	6.14

TABLEAU II. POURCENTAGES D'AZOTE ET POINTS DE FUSION

	N calculé %	N observé %	Point de fusion °C
1P	17.28	17.33	119.5
2P	17.28	17.27	120.5
3P	17.28	17.34	117~118
4P	17.28	17.36	119

Absorption Infrarouge⁴⁾.—Les 4 marques ont été examinées par analyse infrarouge au moyen du Nujol. Il n'y a pas de grandes différences entre elles, mais en les examinant en détail, il y a tout de même quelques petites différences. 3P possède à 1565 cm^{-1} une absorption qui semble montrer la présence d'impuretés. Comme le produit a une structure en $-\text{CH}-\text{CH}-$, l'absorption est compliquée à cause de cette structure du côté des petits nombres d'onde. La vibration d'allongement et de contraction de la liaison $\text{C}=\text{O}$ s'est fortement déplacée (1690 cm^{-1}) du côté des petits nombres d'onde à cause d'une combinaison d'hydrogène. En jugeant l'ensemble de l'absorption infrarouge,

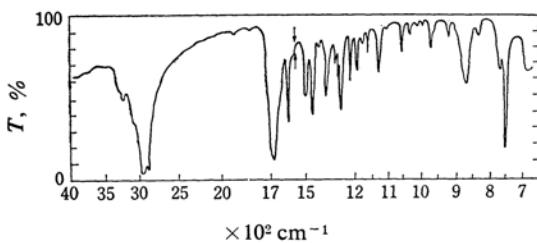


Fig. 1. Spectre d'absorption infrarouge de 1-phényl-3-pyrazolidone (Nujol).

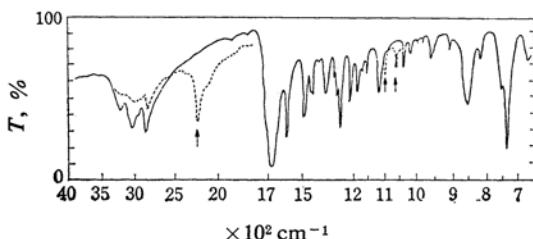


Fig. 2. Spectre d'absorption infrarouge de 1-phényl-3-pyrazolidone (tablette de KBr). Trait interrompu, celle deutérisée.

la 1-phényl-3-pyrazolidone a une structure de dimère comme la pyridone.

Dans le cas de 2P, les résultats obtenus au moyen du Nujol et au moyen du KBr ne présentent presque pas de différence. La Fig. 1 montre l'absorption de la 1-phényl-3-pyrazolidone obtenue au moyen du Nujol. 3P possède une absorption caractéristique à 1565 cm^{-1} , à l'endroit marqué par la flèche. La Fig. 2 montre celle au moyen du KBr. Dans la même figure la partie de la ligne pointillée montre la différence due à la deutérisation.

Diffraction aux Rayons X.—Les couleurs des cristaux des 4 marques sont: 1P blanc, 2P parfaitement blanc, 3P blanc légèrement rougeâtre, 4P blanc avec un peu de jaune brun clair.

L'ordre de grandeur des grains qui a été observé par diffraction des rayons X (Photo 1) est la suivant: 4P < 2P < 1P < 3P

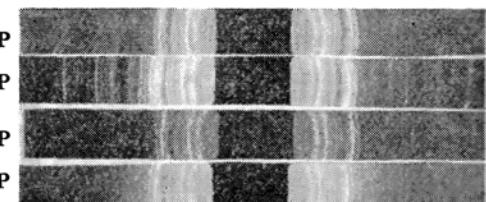


Photo 1. Diffraction aux rayons X des échantillons.

Essai au Développement Photographique.—Le développement du film positif a été fait à $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, soit tout de suite après la préparation, soit 3 jours après la préparation avec le révélateur suivant:

1-Phényl-3-pyrazolide	0.25 g.
Na_2SO_3	25 g.
Hydroquinone	2.5 g.
Na_2CO_3	10 g.
KBr	1 g.
q. s. p. f.	1000 ml.

Les solutions de 1-phényl-3-pyrazolidone et de KBr sont préparées séparément et s'ajoutent au moment de la préparation du révélateur. Les pH des révélateurs préparés avec 4 marques sont mesurés comme l'indique le tableau III dans les 2 cas mentionnés ci-dessus.

Les voiles et les densités maximum des films dans ces conditions de développement sont présentés dans le tableau IV et les courbes

TABLEAU III. pH DES RÉVÉLATEURS

Espèces d'échantillons	1P	2P	3P	4P
Tout de suite après la préparation	10.39	10.39	10.27	10.20
3 Jours après la préparation	10.15	10.20	10.15	10.05

4) S. Kikuchi et H. Yoshida, Conférence de la Soc. Phot. Sci. Japon, 1959.

TABLEAU IV. RÉSULTATS DU DÉVELOPPEMENT AVEC LES 4 MARQUES DE PHÉNIDONE

Espèces d'échantillons	Tout de suite après la préparation				3 Jours après la préparation			
	Sans KBr		Avec KBr		Avec KBr			
	5'	12'	5'	12'	5'	10'	15'	
Voile	1 P	0.09	0.11	0.06	0.10	0.04	0.04	0.04
	2 P	0.16	0.29	0.04	0.12	0.04	0.04	0.04
	3 P	0.09	0.34	0.08	0.10	0.06	0.04	0.06
	4 P	0.08	0.28	0.02	0.10	0.06	0.05	0.08
Densité max.	1 P	3.50	3.60	3.36	3.65	3.35	3.45	3.50
	2 P	3.35	3.60	3.40	3.60	3.36	3.50	3.54
	3 P	3.52	3.70	3.27	3.60	3.25	3.34	3.52
	4 P	3.41	3.70	3.35	3.50	3.20	3.40	3.65

caractéristiques du développement avec les 4 marques sont données dans la Fig. 3. Même avec le révélateur sans KBr, 1P ne donne pas le voile très fort. Dans ces expériences, on voit que la marque 2P donne le meilleur résultat, et elle est désormais employée pour les expériences principales.

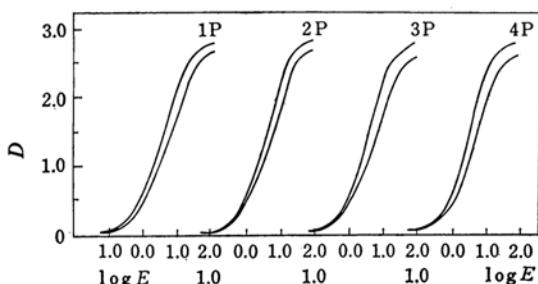


Fig. 3. Essai de développement effectué trois jours après la préparation de solution, $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$.
Traits supérieurs, 15 min.
Traits inférieurs, 5 min.

Titrage Argentopotentiométrique.—Au moyen du titrage argentopotentiométrique⁵⁾ qui a été souvent utilisé dans le laboratoire des auteurs, une variation de potentiel est automatiquement enregistrée quand l'ion argent est ajouté à la solution de 1-phényl-3-pyrazolidone aux divers pH (Figs. 4 et 5). La vitesse de titrage a été réglée de telle sorte que le temps de versement de l'ion argent correspondant à une mole est de 5 min. A partir du pH 8, la première partie de la courbe de titrage prend un potentiel négatif, de même que le développement donne une grande densité. Le précipité qui se forme dans le mélange de 1-phényl-3-pyrazolidone et d'ion argent, dans le rapport d'un à trois, est filtré; puis le précipité et le filtrat sont extraits du solvant, en éliminant l'argent, et soumis à l'analyse infrarouge. Avec

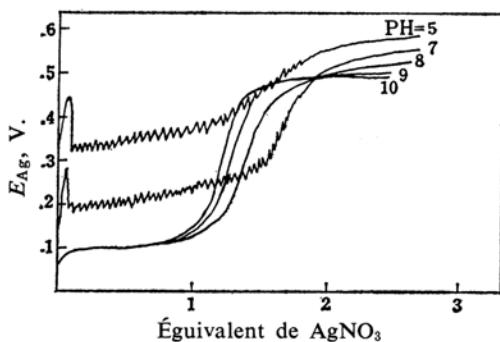


Fig. 4. Courbes de titrage potentiométrique de 1-phényl-3-pyrazolidone pour la solution de AgNO_3 -potentiels d'électrode d'argent se réfèrent à une électrode normale d'hydrogène.

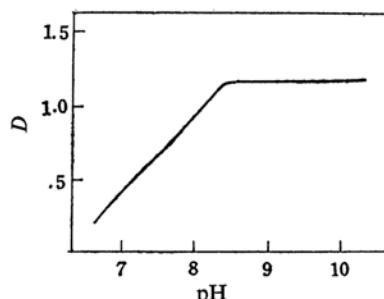


Fig. 5. Densité maximum en fonction du pH de la solution de révélateur.

les courbes de titrage on peut supposer que les produits qui se trouvent dans le mélange de 1-phényl-3-pyrazolidone et d'ion argent, dans le rapport de un à trois, sont exclusivement du type oxydé. (On verra plus tard que celui-ci est la forme oxydée de 1-phényl-3-pyrazolidone.) Quant au mélange de 1-phényl-3-pyrazolidone et d'ion argent dans le rapport 1:1, le précipité et le produit surnageant dans le liquide consistent en oxyde, et l'extrait du filtrat est un mélange de la forme oxydée et du produit original. Ce dernier est la même

5) S. Kikuchi et H. Sakaguchi, *J. Soc. Phot. Sci., Japon*, 12, No 4, 3 (1950).

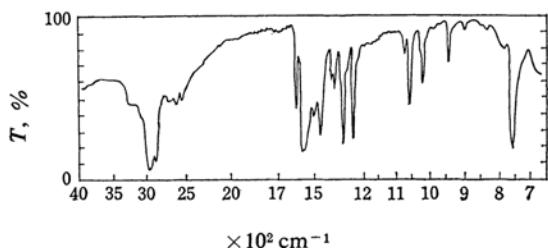


Fig. 6. Spectre d'absorption infrarouge d'un type oxydé de 1-phényl-3-pyrazolidone.

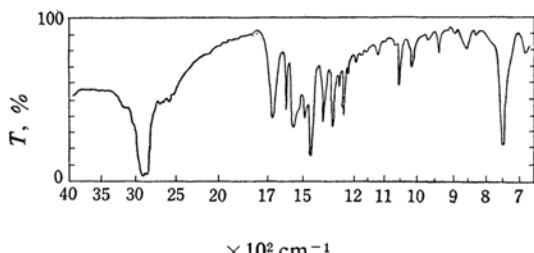


Fig. 7. Spectre d'absorption infrarouge d'un type mélangé.

substance que la 1-phényl-3-pyrazolidone faiblement oxydée par du nitrite de soude. Les produits du mélange dans le rapport 1:2 sont aussi examinés en fonction du pH. A partir du pH 7, le mélange est exclusivement la forme oxydée et aux pH 8 et 10, il est identique au produit extrait du filtrat du mélange dans le rapport 1:1, c'est-à-dire au mélange de la forme oxydée et du produit original. La Fig. 6 montre l'absorption infrarouge de l'échantillon dans le rapport 1:3, la Fig. 7, celle du mélange de l'échantillon avec la forme oxydée et la Fig. 1, celle du produit original.

Forme Oxydée de la 1-Phényl-3-pyrazolidone. — La 1-phényl-3-pyrazolidone et le produit fortement oxydé par l'oxyde de mercure sont soumis à l'analyse infrarouge avec KBr (Fig. 8). Le spectre infrarouge de la forme oxydée est de structure plus simple que celui de la 1-phényl-3-pyrazolidone. La disparition de la vibration de variation d'angle due à chaque CH_2 de structure $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ($1230\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$), la disparition de la vibration d'allongement et de contraction de la liaison C-N à 1450 et 1365 cm^{-1} , celle de la vibration de variation d'angle de liaison N-H à 862 cm^{-1} , en sont les raisons. Dans la forme oxydée, on peut remarquer une absorption à 2850 cm^{-1} au lieu de 2970 cm^{-1} pour la 1-phényl-3-pyrazolidone et on peut penser que ce changement est dû à la transition de CH_2 de $-\text{C}-\text{C}-$ à CH de $-\text{C}=\text{C}-$. D'autre part, de nouvelles absorptions sont dues, vers $2750\sim 2590 \text{ cm}^{-1}$ à la vibration d'allongement et de contraction

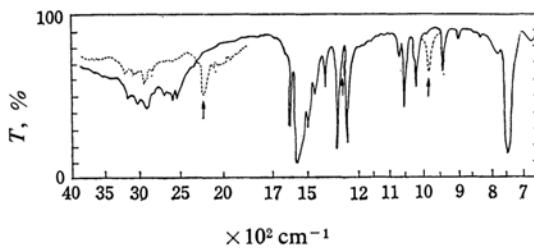


Fig. 8. Spectre d'absorption infrarouge de 1-phényl-3-hydroxypyrazole (tablette de KBr). Trait interrompu, celle deutérisée.

de OH avec forte combinaison d'hydrogène et vers 1570 cm^{-1} , à la vibration d'allongement et de contraction de C=N. La vibration d'allongement et de contraction de C-O à 1325 cm^{-1} et la vibration de variation d'angle à 1266 cm^{-1} apparaissent sensiblement. Les absorptions à 1064 , 1025 et 950 cm^{-1} sont aussi les vibrations de variation d'angle qui se trouvent dans le plan ou hors du plan. On peut remarquer cependant que les absorptions à 1602 , 1510 , 1462 et 755 cm^{-1} dues au radical phénol se trouvent dans la 1-phényl-3-pyrazolidone et dans sa forme oxydée.

Par la suite, la 1-phényl-3-pyrazolidone et sa forme oxydée ont été deutérisées. La première a été obtenue par recristallisation avec la manière habituelle de deutériser. La forme oxydée, peu soluble dans l'eau lourde, ne peut être obtenue de la même façon. Elle a été maintenue dans un mélange de benzène et d'eau lourde à 100°C pendant une heure et desséchée sous vide pour obtenir la forme deutérisée. (L'eau lourde provenait de la Cie. Stuart Oxygen.) L'absorption infrarouge des deux formes deutérisées, a donné les résultats suivants : on a remarqué la vibration d'allongement et de contraction de liaison N-D à 2250 cm^{-1} les vibrations de variation d'angle de liaison N-D à 1137 , 1073 cm^{-1} dans la 1-phényl-3-pyrazolidone tandis que dans la forme oxydée, les absorptions dues à la liaison N-D ne sont pas remarquées, mais les vibrations d'allongement et de variation d'angle

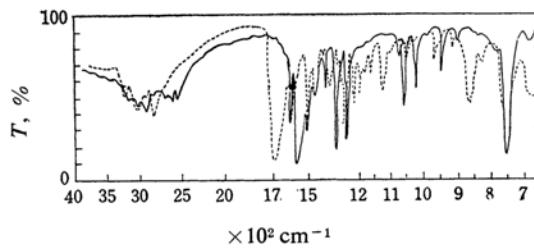


Fig. 9. Spectre d'absorption infrarouge des 1-phényl-3-hydroxypyrazoles et 1-phényl-3-pyrazolidone (trait interrompu) (tablette de KBr).

$\text{OD}^{(12)}$ à 2260, 1290, 998 cm^{-1} sont observées. D'après les résultats ci-dessus la forme oxydée de la 1-phényl-3-pyrazolidone perd les liaisons C=O, CH₂, C-C, NH et acquiert à nouveau les liaisons C=N, C=C et OH (Fig. 9).

Ce produit oxydé a un point de fusion $T_f = 154^\circ\text{C}$ et une composition élémentaire de C=62.27%, H=5.13%, N=17.14%, qui n'est pas très différente de celle de la 1-phényl-3-pyrazolidone. L'oxydation à l'air de la solution de 1-phényl-3-pyrazolidone au pH 9 et l'extraction par un solvant organique fournissent un produit qui donne la même absorption infrarouge. Le mélange obtenu par le titrage argentopotentiométrique est le simple mélange de 1-phényl-3-pyrazolidone et de sa forme oxydée et il donne la même absorption infrarouge que le produit extrait par le solvant organique de la solution de l'échantillon légèrement oxydé par du nitrite de soude.

Mesure par le Spectre Ultraviolet. — Les spectres ultraviolets de la 1-phényl-3-pyrazolidone et sa forme oxydée ont été mesurés aux pH 5, 7, 9 et 10.8. Les solutions de 1-phényl-3-pyrazolidone et des produits aux pH 5, 7 et 9 avaient un maximum d'absorption à 240 $\text{m}\mu$. On a trouvé le point isosbestique aux pH 5~9, mais au pH 10.8, la forme de l'absorption est très différente (Fig. 10). On peut conclure que la forme oxydée a deux formes, une qui se trouve dans la solution aqueuse et à pH 5 a un maximum à 267 $\text{m}\mu$ et une autre qui se trouve dans la solution de pH supérieur à 7, a un maximum à 292 $\text{m}\mu$ (Fig. 11). Quand la solution de 1-phényl-3-pyrazolidone à pH 8 est oxydée lentement à l'air, l'absorption à 292 $\text{m}\mu$ n'apparaît pas tout de suite, mais se déplace à 288 $\text{m}\mu$. Si l'on ajoute à cette solution un excès d'eau oxygénée, une absorption apparaît dès le commencement à 292 $\text{m}\mu$ (Fig. 12).

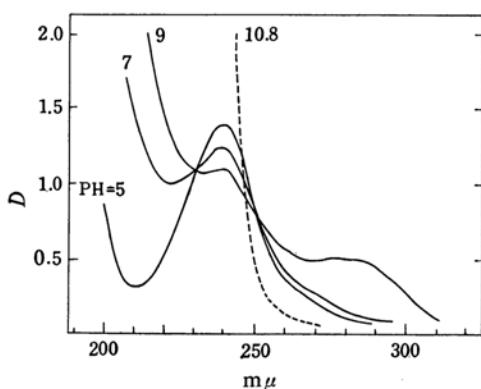


Fig. 10. Spectre d'absorption ultraviolet de 1-phényl-3-pyrazolidone en fonction de pH.

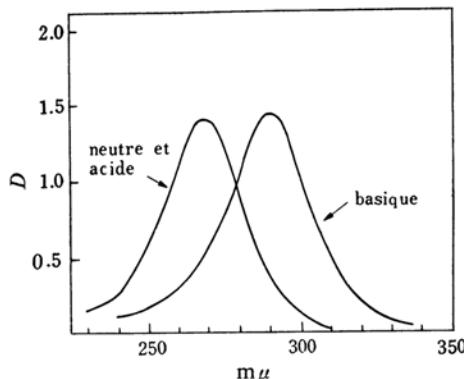


Fig. 11. Spectre d'absorption ultraviolette de 1-phényl-3-hydroxypyrazole en fonction de pH.

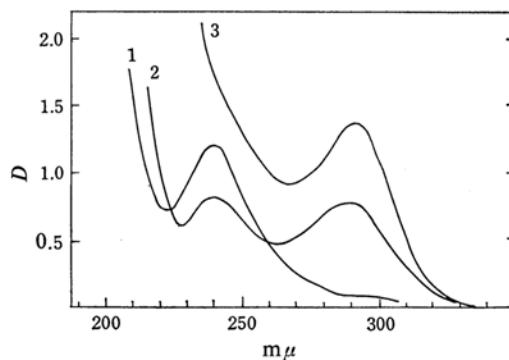
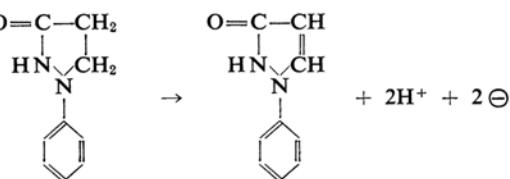


Fig. 12. Influence de l'oxydation à l'air de 1-phényl-3-pyrazolidone.

Conclusions

Le fait que $\gamma\text{C=O}$ de la 1-phényl-3-pyrazolidone se trouve du côté des nombres d'onde plus petits que le $\gamma\text{C=D}$ des substances ordinaires possédant la liaison C=O, fait supposer que ce produit forme une molécule d'association dimère⁶⁾. Kurosaki⁶⁾ a montré par l'analyse infrarouge de la phase liquide en faisant varier la concentration et la température, que le produit était un dimère. Axford⁷⁾ et ses collaborateurs ont supposé que la forme oxydée de 1-phényl-3-pyrazolidone devait être la suivante :

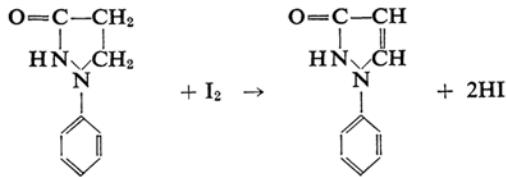


D'autre part, Levenson⁸⁾ a dit, d'après l'analyse iodométrique du révélateur usé que la forme oxydée serait la suivante :

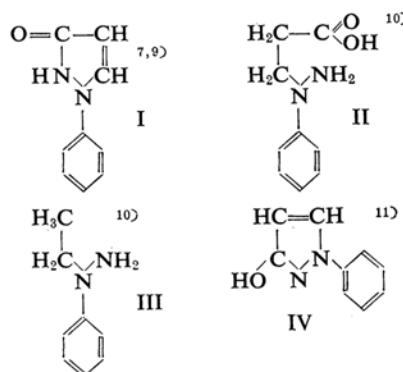
6) K. Kurosaki, *J. Chim. Soc. Japon, Pure Chem. Rec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 79, 1339 (1958).

7) A. J. Axford, J. D. Kendall, *J. Phot. Sci.*, 2, 1 (1954).

8) G. I. T. Levenson, *J. Phot. Sci.*, 7, 38 (1959).



L'un et l'autre cas supposent que deux électrons sortent de la 1-phényle-3-pyrazolidone. Les présents auteurs pensent, d'après les résultats argentopotentiométriques que cette réaction ne peut se faire qu'en milieu acide ou neutre, mais pas en milieu alcalin. Aux pH 9, 10 et 11, la solution du mélange 1:2 ayant le potentiel noble ne peut se développer même s'il reste de la 1-phényle-3-pyrazolidone. Cela montre que du côté alcalin la combinaison entre la 1-phényle-3-pyrazolidone et sa forme oxydée ou entre deux molécules de 1-phényle-3-pyrazolidone peut se former et que ce fait retarde le développement lui-même. Jusqu'ici 4 formes ont été proposées pour la structure de la forme oxydée de la 1-phényle-3-pyrazolidone.



9) N. Kunimine et S. Uetake, *Konishiroku Review*, 8, No 2-3, 50 (1957).

10) S. Tojo, K. Kurosaki et M. Ozawa, *J. Soc. Sci. Phot. Japon*, 23, No 3, 123 (1960).

D'après nos expériences où l'onde d'allongement C=O dans le spectre infrarouge disparaît et où les valeurs des pourcentages de C et H sont assez différentes de celles trouvées dans l'analyse élémentaire, on peut dire que les formes I, II et III sont peu probables. Donc la forme IV est la plus probable. L'absorption à 2250 cm⁻¹ de la forme deutérisée de la 1-phényle-3-pyrazolidone et à 2260, 1980~2160 cm⁻¹ du produit deutérisé de la forme oxydée de la 1-phényle-3-pyrazolidone sont voisines, mais le nombre et la forme des ondes du produit deutérisé de la forme oxydée ressemblent plus à l'onde OD des phénols. La forme deutérisée de la 1-phényle-3-pyrazolidone a des ondes 1137 cm⁻¹ et 1073 cm⁻¹ de ND, mais ces ondes n'existent pas dans la forme deutérisée de la forme oxydée.

Les auteurs veulent conclure que la forme oxydée de la 1-phényle-3-pyrazolidone est la 1-phényle-3-hydroxypyrazole qui est peu soluble dans l'eau. On peut supposer d'après les résultats de l'absorption infrarouge basée sur la combinasion de OH que cette forme oxydée a une forte liaison hydrogène^{13,14)}.

Les auteurs sont spécialement reconnaissants à Messieurs Suzuki de Konishiroku, Iijima de Kawaguchi Chemical Co., et Shindo de Sankyo Pharmaceutical Co., pour leur amabilité d'avoir donné les réactifs qui ont été utilisés dans cette étude.

*Institut des Sciences Industrielles
L'Université de Tokyo
Yayoi-cho, Chiba*

11) G. F. van Veen et H. Ruysechaert, *Phot. Sci. Eng.*, 4, No. 3, 129 (1960).

12) R. Meck et G. Rossmy, *Z. Elektrochem.*, 59, No. 9, 866 (1955).

13) D. Heinert et A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3933 (1959).

14) S. F. Manson, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4874.