

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ARSENIO CASTELLAN, LUCIANA GRIGGIO, ELIO  
VIANELLO

## Ricerche elettrochimiche sul Fenidone [1-Fenil-3-Pirazolidone)

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.6, p. 510–518.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1965\\_8\\_39\\_6\\_510\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_6_510_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Elettrochimica.** — *Ricerche elettrochimiche sul Fenidone (1-Fenil-3-Pirazolidone)* (\*). Nota di ARSENIO CASTELLAN, LUCIANA GRIGGIO e ELIO VIANELLO, presentata (\*\*) dal Socio G. SEMERANO.

Il 1-fenil-3-pirazolidone (Fenidone), deve il notevole interesse suscitato in questi ultimi anni, alla sua specifica azione sinergica nei confronti di alcuni sviluppatori fotografici, azione nota come « superaddittività » [1]. Il meccanismo di tale effetto non appare ancora del tutto chiarito.

È noto come la conoscenza del comportamento elettrochimico degli sviluppatori fotografici rivesta notevole importanza ai fini della comprensione del loro meccanismo di azione, dato che il processo di sviluppo è, sostanzialmente, un processo catalitico eterogeneo di ossido-riduzione.

Allo scopo di contribuire alla conoscenza delle proprietà del Fenidone che sono presumibilmente responsabili del fenomeno di superaddittività, abbiamo condotto, in parallelo a ricerche spettrofotometriche [2] e fotochimiche [3] effettuate presso questo Istituto, alcune misure sul comportamento elettrochimico di questa sostanza. I risultati preliminari di tali ricerche hanno formato oggetto di una precedente comunicazione [4]; vengono riportati in questa Nota i risultati delle misure condotte con varie tecniche anche quale presupposto di misure cinetiche sugli stadi intermedi di ossidazione del Fenidone [5].

#### CONDIZIONI SPERIMENTALI.

Le soluzioni venivano preparate sciogliendo il Fenidone (prodotto Geigy) direttamente nel tampone di pH opportuno, previamente disaerato con azoto purissimo onde evitare processi ossidativi ad opera dell'ossigeno disciolto.

Per l'intervallo di pH 2 ÷ 12 vennero usate soluzioni tampone di Britton-Robinson. I tamponi a pH più bassi vennero realizzati mediante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ricavando il valore di H<sub>0</sub> (funzione di acidità di Hammett) da dati di letteratura [6].

Tutte le sostanze impiegate nella preparazione dei tamponi erano prodotti puri per analisi. Le misure di pH vennero effettuate mediante un pH metro Radiometer mod. 22.

Per le misure voltammetriche fu usato un polarografo costituito da una unità polarizzatrice convenzionale, da un galvanometro Multiflex e da un registratore galvanometrico ad inseguimento della Ditta Lange di Berlino.

(\*) Centro di studio per la Polarografia del C.N.R. e Istituto di Chimica Fisica dell'Università - Padova.

(\*\*) Nella seduta dell'11 dicembre 1965.

L'elettrodo polarizzabile era un elettrodo di Pt, a rinnovo periodico dello strato di diffusione (ERP), particolarmente adatto per le misure voltammetriche a potenziali positivi [7] e in qualche caso un elettrodo a goccia di Hg (EGM). Per la registrazione delle curve cronoamperometriche a variazione lineare di tensione venne impiegato uno strumento della Ditta AMEL di Milano, Mod. 448, opportunamente modificato e un elettrodo polarizzabile di Hg a goccia pendente. Tutti i potenziali sono riferiti all'elettrodo a calomelano saturo (ECS).

Le ossidazioni preparative a potenziale controllato vennero eseguite con un potenziostato AMEL mod. 557, in una cella di vetro di circa 200 ml, a doppia parete, termostata a circolazione d'acqua. La soluzione era agitata sia per gorgogliamento di azoto che con un agitatore magnetico. La cella conteneva l'anodo lavorante (a larga superficie di Hg o a rete di Pt), l'elettrodo di riferimento (ECS), il catodo, separato dal compartimento anodico mediante un setto poroso e un EGM per il controllo voltammetrico del corso dell'elettrolisi.

L'analisi del prodotto di ossidazione venne anche eseguita spettrofotometricamente, con uno strumento a raggio singolo Optica CF4.

Gli spettri ESR furono registrati mediante uno spettrometro Varian 4501, con modulazione di campo a 100 Kc/sec e un magnete da 12 pollici.

Le misure microcoulombometriche per la misura della valenza del processo elettrochimico vennero effettuate secondo il metodo di Lanza e Corbellini [8].

#### RISULTATI E DISCUSSIONE.

Il Fenidone non presenta, nel campo di potenziali e pH esplorato, alcun processo di riduzione. Esso è invece elettrochimicamente ossidabile, come già rilevato da altri Autori che ne hanno indagato il comportamento voltammetrico nell'intervallo di pH 2 ÷ 12, sia su elettrodo rotante di Pt [9] che su EGM [10]. Nel grafico di fig. 1 sono riportati, in funzione del pH, i valori del potenziale di semigradino ( $E_{1/2}$ ) e della corrente limite per le due onde di ossidazione (I e II) ottenute su ERP di Pt (su EGM è rilevabile una sola onda (I) essendo quella a potenziali più positivi mascherata dal processo di ossidazione del Hg). I dati relativi alla prima onda, nell'intervallo di pH 2 ÷ 12, sono in ottimo accordo con quelli, certamente più attendibili, riportati da Horrobin et al.

È in particolare confermato il valore del pK di dissociazione acido-base del Fenidone a 9,4, in buon accordo con il valore ricavato da dati spettrofotometrici [2].

L'estensione delle misure a pH più acidi ha mostrato come a pH circa 1,5 le due onde di ossidazione I e II si fondono in una unica (I+II) di altezza uguale alla somma delle due.

L'analisi logaritmica dei gradini (pendenza delle rette  $E = E_{1/2} - \log i(i_1 - i)$ ) ha messo in evidenza come le onde I e I + II risultino reversibili,

se si attribuisce ad esse un valore di  $n$  (valenza del processo elettrochimico) 1 e 2 rispettivamente. I dati di potenziale relativi all'onda II sono meno riproducibili, probabilmente a causa delle modificazioni superficiali cui è soggetto un elettrodo di Pt, quando esso è polarizzato a potenziali molto positivi.

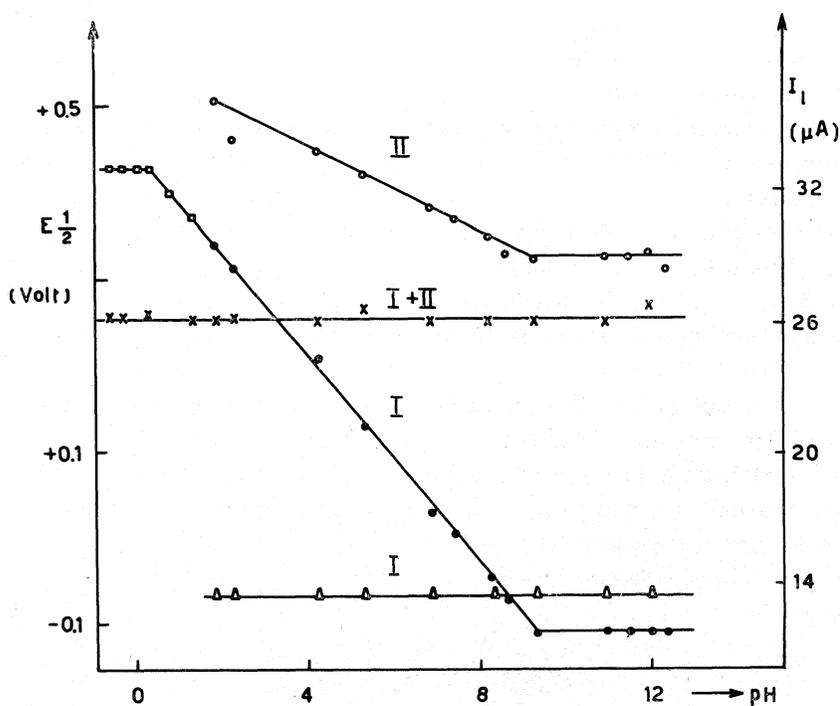


Fig. 1. - Andamento dei valori di  $E_{1/2}$  (potenziali di semigradino) e  $I_1$  (correnti limite) per il Fenidone.

- $E_{1/2}$  del gradino I
- $E_{1/2}$  del gradino II
- $E_{1/2}$  del gradino somma I+II
- △  $I_1$  del gradino I
- ×  $I_1$  del gradino somma I+II

A scopo di controllo, il valore di  $n$  per l'onda I è stato determinato per via microcoulombometrica a vari pH, in tutto l'intervallo di esistenza dell'onda stessa.

È stato così ottenuto un valore di  $1,04 \pm 0,07$ , in ottimo accordo col risultato dalla pendenza delle curve voltammetriche, per un processo monoeletttronico reversibile.

Il prodotto primario di ossidazione dell'onda I deve quindi essere un radicale libero, presumibilmente lo stesso che si suppone attivo nel processo di sviluppo. Esperienze di elettrolisi a potenziale controllato condotte in una cella posta direttamente entro la cavità a microonde dello spettrometro ESR hanno permesso di rilevare lo spettro illustrato in fig. 2.

Benché tale spettro, sostanzialmente analogo a quello ottenuto da Horrobin et al. [10] per ossidazione chimica del Fenidone con AgCl o  $K_2S_2O_8$ , non sia sufficientemente risolto per fornire informazioni circa la struttura del prodotto di elettrolisi, esso prova la natura radicalica del prodotto stesso.

La reversibilità del processo monoelettronico del Fenidone è stata anche provata mediante misure di cronoamperometria a variazione lineare di tensione. L'oscillogramma *a* di fig. 3 mostra il picco di ossidazione del Fenidone su elettrodo di Hg a goccia pendente, corrispondente all'onda voltammetrica I. Una breve preelettrolisi condotta al potenziale *c*, per frazioni di secondo, genera *in situ*, alla superficie dell'elettrodo, il prodotto di ossida-

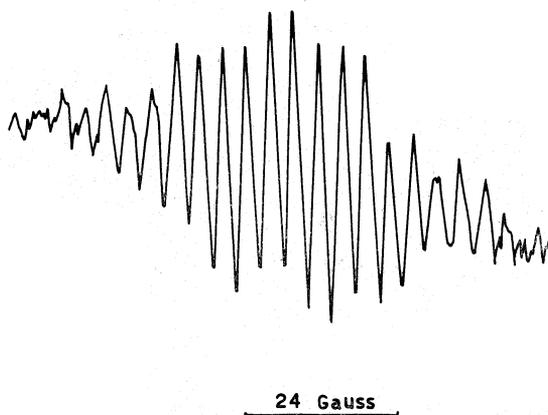


Fig. 2. - Spettro ESR del prodotto di ossidazione mono-eletttronica del Fenidone a pH 4,8.

zione mono-eletttronica. Facendo quindi variare la tensione verso valori negativi, tale prodotto può almeno in parte, venire ridotto a Fenidone con formazione del picco *b*. La differenza fra i potenziali di picco di ossidazione e di riduzione (0,062 V a 25°C nell'intervallo di velocità di conferimento della tensione compreso fra 0,1 e 4 V/sec) corrisponde con buona approssimazione al valore 0,058 V caratteristico per un processo mono-eletttronico reversibile.

Jaenicke e Hoffmann, sulla base di risultati di esperienze cronopotenziometriche con inversione di corrente [11] hanno proposto uno schema per il processo di ossidazione del Fenidone, che prevede una reazione di dismutazione del radicale, con formazione del Fenidone e di un prodotto di ossidazione bieletttronica, che subirebbe un successivo riarrangiamento a 1-fenil-3-idrossipirazolo.

Noi abbiamo corrispondentemente osservato che solo per valori relativamente elevati della velocità di conferimento del potenziale *v* e per bassi valori della concentrazione del depolarizzatore *c* e della temperatura T (parametri questi ultimi dai quali dipende la velocità del processo di dismutazione), la corrente di picco delle curve cronoamperometriche ( $i_p$ ) dipende

da  $v$  conformemente a quanto previsto per un processo di pura diffusione ( $i_p = kv^{1/2}$ ). Aumentando il valore del rapporto  $c \cdot T/v$ , la corrente di picco tende a diventare indipendente da  $v$ ; corrispondentemente il picco diviene meno pronunciato e la curva tende verso una forma a gradino. Tale andamento è caratteristico per le curve cronoamperometriche in presenza di processi chimici che interessano il prodotto di partenza della reazione elettro-

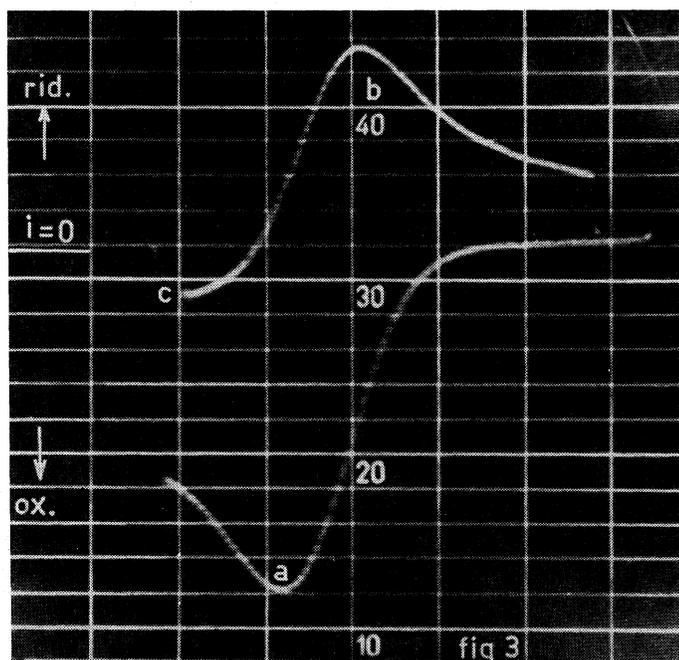


Fig. 3. - Curve cronoamperometriche a variazione lineare di potenziale del Fenidone (a) e del radicale (b).

chimica [12-13]. L'interpretazione quantitativa di tali risultati presume tuttavia l'elaborazione di una teoria per il calcolo delle curve, nel caso specifico di un processo di trasferimento elettronico seguito da un processo di dismutazione. Una ricerca in questo senso è in corso di svolgimento.

Una conferma diretta dell'attuarsi di un processo di dismutazione relativamente lento a carico del radicale è stata ottenuta mediante esperienze di elettrolisi in macroscale a potenziale controllato. Ossidando il Fenidone a diversi pH (3,7; 5,3; 7,2; 9,2) ad un potenziale corrispondente all'onda I si è osservata nel corso della elettrolisi, la comparsa del caratteristico colore rosso arancio, generalmente attribuito al radicale. Al tempo stesso era polarograficamente rilevabile una corrente catodica, in accordo con le reversibilità del processo elettrochimico. Interrompendo l'elettrolisi, sia il colore che la corrente limite catodica diminuivano regolarmente nel tempo fino a scomparire.

Analoghi effetti si ottenevano anche nel corso dell'elettrolisi, quando questa era condotta per lunghi tempi (dell'ordine delle ore nelle nostre condizioni); contemporaneamente si notava un intorbidamento della soluzione e finalmente la formazione di un precipitato bianco. Il precipitato, estraibile con etere, mostrava lo spettro caratteristico del 1-fenil-3-idrossipirazolo [14],

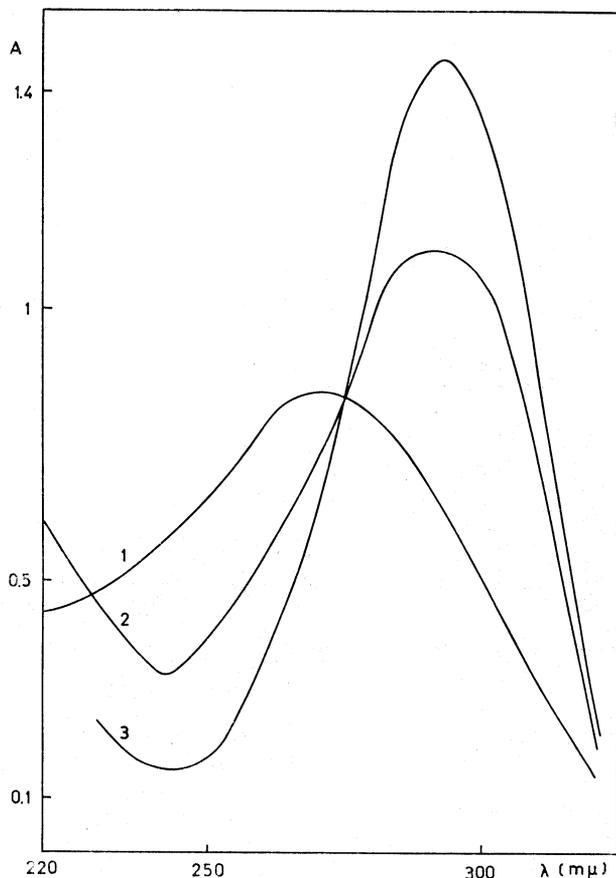


Fig. 4. - Spettri di assorbimento rilevati nel corso dell'ossidazione del Fenidone.

pH = 9,2; Potenziale di ossidazione - 50 mV.

- 1) Spettro del Fenidone prima dell'elettrolisi;    2) Spettro della soluzione parzialmente elettrolizzata;  
3) Spettro del prodotto di ossidazione.

cioè del prodotto di ossidazione bielettronica. Lo stesso prodotto si otteneva con tempi di elettrolisi più brevi, ossidando il Fenidone ad un potenziale corrispondente al gradino I + II.

Gli spettri di fig. 4 e 5 illustrano l'andamento nel tempo dell'elettrolisi. La resa in idrossipirazolo, che per ossidazione chimica del Fenidone è in genere piuttosto bassa [14], è risultata, nel caso dell'ossidazione elettrochimica, di circa il 95%, indipendentemente dal potenziale a cui si opera.

L'insieme dei risultati sperimentali fin qui esposti (in particolare l'effetto di  $v$ ,  $c$  e  $T$  sulle curve cronoamperometriche a variazione lineare di potenziale  $e$ , più direttamente, le esperienze di elettrolisi a potenziale controllato) confermano che il radicale prodotto per ossidazione monoelettronica del Fenidone, evidenziato dagli spettri ESR, subisce una reazione di dismutazione.

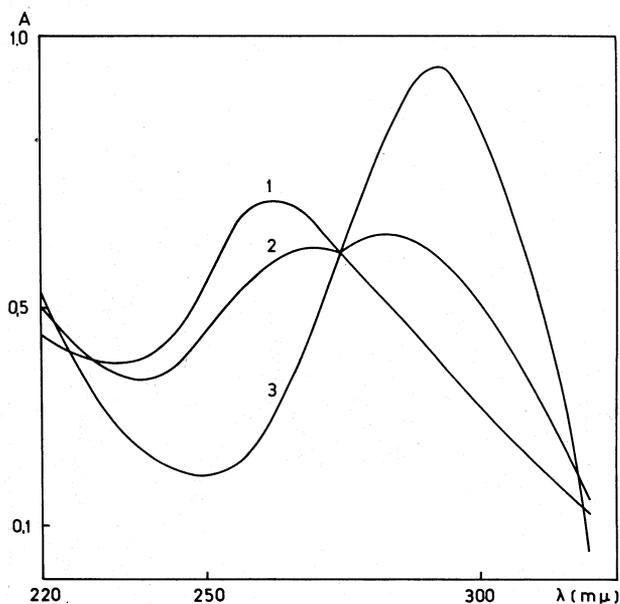
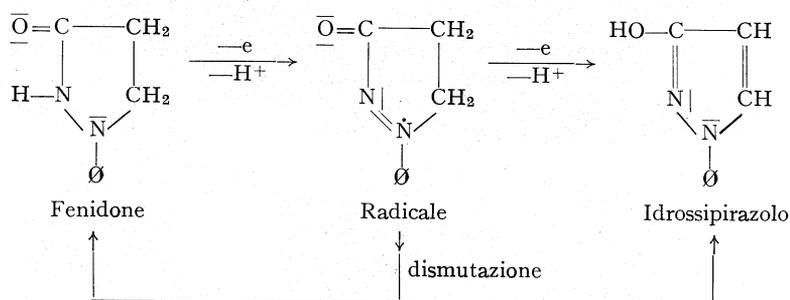


Fig. 5. - Come in fig. 4. Potenziale di ossidazione +350 mV.

Il meccanismo di ossidazione del Fenidone, nell'intervallo di pH nel quale sia il composto di partenza che l'idrossipirazolo esistono prevalentemente sotto forma di acidi non dissociati [2], può essere quindi così schematizzato:



Questo lavoro ha costituito anche il presupposto per lo studio cinetico degli stadi intermedi del processo ossidativo. Per via elettrochimica infatti è possibile ottenere i prodotti di ossidazione mono e bieletttronica pratica-

mente senza intervento di reazioni secondarie; inoltre l'esistenza di onde polarografiche di riduzione permette di seguire nel tempo la concentrazione delle specie intermedie.

Accoppiando convenientemente la produzione elettrolitica con l'analisi polarografica, in parallelo a quella spettrofotometrica ed ESR, è stato così intrapreso lo studio delle reazioni successive in cui il radicale o i prodotti di ossidazione bielettrolitica del Fenidone sono coinvolti ai vari pH [5]. I risultati di tali ricerche saranno oggetto di successive Note.

Gli Autori ringraziano i proff. G. Semerano e G. Giacometti per la proficua discussione dei risultati e i Ricercatori della Ferrania S.p.A. per l'interesse mostrato al presente lavoro ed i preziosi consigli forniti.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] T. H. JAMES, « Phot. Sci. Techn. », 19 B, 156 (1953); T. H. JAMES e W. VANSELOW, « Phot. Sci. Techn. », 1, 77 (1954); A. J. AXFORD e J. D. KENDALL, « J. Phot. Sci. », 2, 1 (1954); A. J. AXFORD e J. D. KENDALL, in *Wissenschaftliche Photographie, International Konferenz, Köln 1956*, ed. Helwich, Darmstadt (1958), p. 400; J. F. WILLEMS e G. F. VAN VEELEN, « Phot. Sci. Eng. », 6, 39 (1962); G. F. VAN VEELEN e H. RUYESCHAERT, « Phot. Sci. Eng. », 4, 129 (1960); S. KIKUCHI e H. YOSHIDA, « Bull. Chem. Soc. Japan », 35, 747 (1962); W. E. LEE e T. H. JAMES, « Phot. Sci. Eng. », 6, 32 (1962).
- [2] G. CAUZZO e U. MAZZUCATO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », Classe Sci. fis. mat. e nat., XXXIV, 539 (1963).
- [3] U. MAZZUCATO e M. CAMPANELLI, « Ricerca sci. », 34 (II-A), 409 (1964).
- [4] U. MAZZUCATO, G. SEMERANO ed E. VIANELLO, riassunto pubblicato in: *Photographic Science - Symposium: Turin, 1963*, Ed. Focal Press, London (1965) p. 233.
- [5] A. CASTELLAN, F. MASETTI, U. MAZZUCATO e E. VIANELLO, nota in corso di stesura per la pubblicazione su « J. Phot. Sci. ».
- [6] M. A. PAUL e F. A. LONG, « Chem. Rev. », 57, 1 (1957).
- [7] S. ROFFIA e E. VIANELLO, lavoro in corso di pubblicazione su « J. Electroanal. Chem. ».
- [8] P. LANZA e A. CORBELLINI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », Classe Sci. fis. mat. e nat., ser. VIII, 6, 406 (1952).
- [9] K. HONDA, M. MATSUYAMA e S. KIKUCHI, « Bull. Soc. Sci. Phot. Japan », 10, 13 (1960).
- [10] S. HORROBIN, D. W. RAMSAY e L. F. A. MASON, « J. Phot. Sci. », 11, 145 (1963).
- [11] W. JAENICKE e H. HOFFMANN, « Z. Elektrochem. », 66, 814 (1962).
- [12] J. M. SAVEANT e E. VIANELLO, « Electrochim. Acta », 8, 905 (1963).
- [13] J. M. SAVEANT e E. VIANELLO, « Electrochim. Acta », 10, 905 (1965).
- [14] E. TOJO e K. KUROSAKI, « Bull. Soc. Sci. Phot. Japan », 12, 1 (1962).

SUMMARY. — The electrochemical behaviour of 1-Phenyl-3-pyrazolidone (Phenidone) has been investigated with different techniques (voltammetry, microcoulometry, potential-sweep chronoamperometry). The compound undergoes a monoélectronic oxidation on Hg electrodes. A second oxidation step is observed at Pt electrodes. The two oxidation waves merge at pH = 1.5.

In order to ascertain the nature of the electrolysis products, macroscale electrolytic oxidation were performed potentiostatically and the electrolysed solutions analysed spectrophotometrically. It has thus been shown that the final oxidation product is 3-hydroxypyrazole, independently from the electrode potential; during electrolysis the red colour characteristic of the Phenidone free radical is formed. A direct proof that the primary oxidation product of Phenidone is a free radical, has been obtained by E. S. R. measurements.

Potential sweep chronoamperometric curves of Phenidone show a kinetic character in suitable experimental conditions. This fact and the results of controlled potential electrolysis are in agreement with the hypothesis that the free radical undergoes a dismutation reaction.