

## UNTERSUCHUNG DER OXYDATIONSKINETIK VON 1,2-DIOLEN MIT PERJODSÄURE MITTELS DIREKTER INJEKTIONSENTHALPIOMETRIE

V. VELICH und F. STEHLÍK\*

*Lehrstuhl für physikalische Chemie, TH für Chemie, CS-532 10 Pardubice, ČSSR*

(Eingegangen am 5. Dezember 1981)

In the present work the direct injection enthalpimetry (DIE) method was applied to the study of the kinetics of oxidation of some 1,2-diols by means of periodic acid (Malaprade reaction). The reactions were studied earlier using iodometric, potentiometric and polarographic methods and their reaction mechanisms were found to be fairly complicated. The rate constants determined by means of the DIE method were in good agreement with the published values, which justifies the application of the DIE method to the study of the kinetics of chemical reactions with intricate reaction mechanisms.

### Theoretischer Teil

Auf die Möglichkeit, kalorimetrische Messungen auf kinetische Untersuchungen anwenden zu können, wurde bereits von Sturtevant [1] hingewiesen. Jedoch bereits im Jahre 1908 wurden kinetische Angaben aus kalorimetrischen Messungen von Duclaux [2] und im Jahre 1920 von Barry [3] berechnet. Später wurden spezielle Kalorimeter [4–19] entwickelt, um kinetische Messungen durchführen zu können. Eine Reihe von Autoren widmete sich der Untersuchung der Kinetik von schnellen Reaktionen. Dazu wurden thermometrische Durchflußapparate entwickelt. Eine interessante experimentelle Vorrichtung zur thermometrischen Untersuchung der Reaktionskinetik wurde von Papoff und Zambonin [20], Meites u. a. [21] und von West und Svirbley [22, 23] beschrieben.

Die meisten der angeführten Arbeiten betreffen die Untersuchung der Kinetik von isolierten Reaktionen I. und II. Ordnung. Mittels direkter Injektionsenthalpiometrie versuchten wir die Kinetik der Oxydation von 1,2-Diolen mit Perjodsäure (sog. Malaprade'sche Reaktion) zu verfolgen, die mit kompliziertem Reaktionsmechanismus verläuft. Es wurde die Tatsache ausgenutzt, daß diese Reaktionen mit klassischen Methoden schon untersucht wurden und daß einige Geschwindigkeitskonstanten zur Verfügung standen.

Folgende Abhängigkeiten der durchreagierten Menge  $x$  von der Zeit können für isochorische monomolekulare Reaktion I. Ordnung und für isochorische

\* Neue Adresse: Institut für analytische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Leninova 82, 611 42 Brno, Tschechoslowakei.

bimolekulare Reaktion II. Ordnung (unter der Voraussetzung, daß die Anfangskonzentrationen von beiden reagierenden Komponenten gleich sind) abgeleitet werden

$$x = [A]_0(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

$$x = \frac{k[A]_0 t}{1 + k[A]_0 t} \quad (2)$$

wo  $[A]_0$  die Anfangskonzentration des Stoffes  $A$  ist. Um die Methode DIE anwenden zu können, müssen die Gleichungen (1) und (2) auf die Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit übergeführt werden. Dies kann durch folgende Erwägung durchgeführt werden: die Veränderung der Enthalpie bei einer chemischen Reaktion wird durch die Beziehung gegeben

$$dH_s = C_p dT \quad (3)$$

Zur Enthalpie von Gemisch ist der Euler'sche Satz gültig

$$H_s = \sum_i \bar{h}_i n_i \quad (4)$$

wo  $\bar{h}_i$  die partielle molare Enthalpie der Komponente  $i$ ,  $n_i$  die Zahl von Molen der Komponente  $i$  ist. Durch Vereinigung des Differentials  $H_s$  mit (3) erhält man

$$\sum_i \bar{h}_i dn_i = C_p dT \quad (5)$$

Durch Einsetzung der Beziehung für den Reaktionsbereich  $d\xi = dn_i/v_i$  in (5) und durch Anordnung erhält man

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{\sum_i \bar{h}_i v_i}{C_p} \quad (6)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Wärmekapazität des Systems im Reaktionsverlauf konstant bleibt, kann man schreiben

$$\frac{dT}{d\xi} = C \quad (7)$$

Durch Integration (7) erhält man

$$\frac{\Delta T}{C} = \xi \quad (8)$$

Für den Reaktionsbereich gilt

$$\xi = - \frac{x \cdot V}{|v_A|} \quad (9)$$

wo  $V$  das Volumen des Reaktionsgemisches,  $x$  die durchreagierte Menge des Stoffes A,  $\nu_A$  der stöchiometrische Koeffizient des Stoffes A sind. Die Beziehung (8) kann folglich zur Form

$$\frac{\Delta T}{C} = - \frac{x \cdot V}{|\nu_A|} \quad (10)$$

angeordnet werden. In diese Beziehung setzt man für  $x$  aus den Gleichungen (1) und (2) ein und nach Anordnung erhält man die Abhängigkeiten der Temperatur von der Zeit

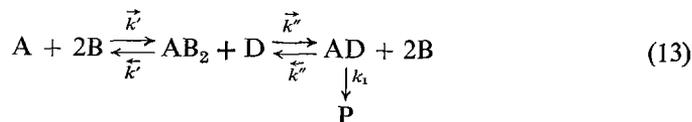
$$\ln \left( 1 - \frac{T - T_0}{T_\infty - T_0} \right) = -kt \quad (11)$$

$$\frac{T - T_0}{T_\infty - T_0} = 1 + \frac{1}{k[A]_0 t} \quad (12)$$

wo  $T_0$ ,  $T$  und  $T_\infty$  die Temperaturen von Reaktionsgemisch in der Zeit  $t = 0$ ,  $t$  und  $t = \infty$  sind. Die Beziehungen (11) und (12) können auf die Nachprüfung der vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen und auf die Berechnung von Reaktionskonstanten angewendet werden, da die Ausdrücke  $T_\infty - T_0$  und  $T - T_0$  experimentell zugänglich unter der Voraussetzung sind, daß die Veränderungen von  $T$  so klein sind, daß die Geschwindigkeitskonstanten praktisch nicht geändert werden.

#### *Kinetik der Oxydation von 1,2-Diolen mit Perjodsäure*

Als einige der ersten Autoren untersuchten Price und Knell [24], Duke und Bulgrin [25, 26], Buist u. a. [27] und Taylor [28] die Kinetik der Oxydation von 1,2-Diolen mit Perjodsäure. Zur Verfolgung der Kinetik wurde die jodometrische Methode verwendet. Die Oxydation von 1,2-Diolen mit Perjodsäure verläuft mit einem komplizierten Mechanismus, der nach Duke [25] mit dem Schema ausgedrückt werden kann



wo A nichtkoordinierte Perjodsäure, B Wasser,  $\text{AB}_2$  die mit zwei Wassermolekeln koordinierte Perjodsäure, D Diol, AD Zwischenprodukt (Diol-Ester mit Perjodsäure) und P Endprodukte sind. Die Lösung dieses Mechanismus führt zur Differentialgleichung

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 K [D]}{K [D] + 1} \cdot c_A \quad (14)$$

wo  $c_A$  die aktuelle Gesamtkonzentration von Perjodsäure und  $K$  die Gleichgewichtskonstante ist, gegeben durch  $K = \bar{K}/[B]^2$ , wo  $\bar{K} = \vec{k}''/\vec{k}'$ . Unter der Vor-

aussetzung, daß die Anfangskonzentration von Diol bei weitem größer ist als die Anfangskonzentration von Perjodsäure, gilt

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (15)$$

wo

$$k = \frac{k_1 K[D]}{1 + K[D]} \quad (16)$$

Durch Anordnung bekommen wir die Gleichung

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 K[D]} \quad (17)$$

Unter der Voraussetzung, daß  $K[D] \ll 1$ , gilt

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2[D] c_A \quad (18)$$

wo  $k_2 = k_1 K$ .

Durch Integration der Gleichung (15) und dadurch, daß man die Abhängigkeit Temperatur-Zeit ausdrückt, erhält man die Gleichung (11), durch Integration der Gleichung (18) und durch Anordnung danach die Gleichung (12) unter der Voraussetzung, daß die Anfangskonzentration von Diol und Perjodsäure gleich sind.

## Experimenteller Teil

### *Instrumentenausrüstung*

Zur Messung wurde ein kalorimetrischer Adapter zum Thermostat NBE der Firma Prüfgerätewerk VEB, Medingen, DDR (Abb. 1), nach den Erfahrungen von Brandstetr u.a. entwickelt [29]. Als Reaktoren wurden die Polystyroltiegel von Gewicht 7.5 g verwendet. Zum Rühren beider Reaktoren wurde das Laborrührwerk L 3 der Firma Dioptra Turnov, ČSSR verwendet. Die Temperatur in beiden Reaktoren wurde mit paarigen Thermistoren der Firma Standard Telephones and Cables Ltd (ITT Components Group, Europe) abgetastet, die an die Differenzbrücke des Temperaturmeßgerätes der Firma Knauer, BRD angeschlossen wurden. An den Brückenausgang wurde das Digitalmilivoltmeter von Typ MT 100 der Firma Metra Blansko, ČSSR oder der Kompensationsregistrierer XL 683 Speedomax der Firma Leeds and Northrup, Italien angeschlossen. Das Wärmerauschen von Thermistoren wurde mit einem einfachen RC Kreis beseitigt (an den Ausgang von der Differenzbrücke angeschlossen). Zur Bearbeitung der gemessenen Daten wurde der Minirechner Sharp MZ 80 K mit der Kapazität des Außenspeichers 48 kByte angewendet, in der Sharp Basic Sprache programmierbar.

*Verwendete Chemikalien*

1,2-Äthandiol p. a., Reanal Budapest; die Reinheit wurde mittels Elementaranalyse kontrolliert: C: gefunden 38.60%, berechnet 38.70%; H: gefunden 9.70%, berechnet 9.74%.

1,2-Propandiol tech., Chemické závody W. Piecka Nováky, destilliert, Gehalt an OH-Gruppen: 99.9%.

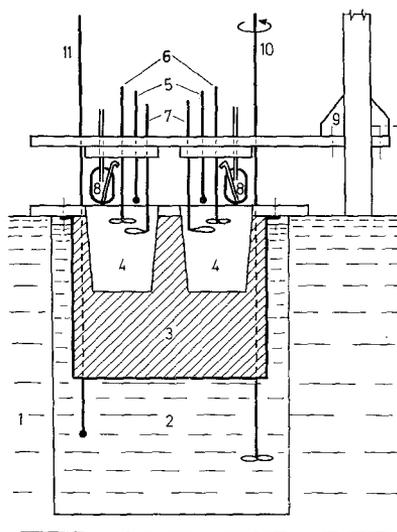


Abb. 1. Kalorimetrischer Adapter zum Thermostat NBE 1,2 – Wasser, 3 – Behälter aus Kupferblech, mit Schaummasse gefüllt, 4 – Reaktoren, 5 – Thermistoren, 6 – Rührer, 7 – Heizkörper, 8 – Tauchpipetten aus Polyäthylen, 9 – Verschiebung des Kalorimeterdeckels, 10 – Rührer, 11 – Thermometer

Zyklohexandiol tech., BASF, zweimal aus Äthanol umkristallisiert, die Reinheit wurde mittels Elementaranalyse kontrolliert: C: gefunden 62.02%, berechnet 62.04%; H: gefunden 10.30%, berechnet 10.41%.

Perjodsäure ( $\text{HJO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) p. a., Feinchemie K.-H. Kallies K. G., GDR. Titer der Maßlösungen wurde jodometrisch festgestellt.

Azetat-Puffer, pH = 5: 24.6 g wasserfreies Natriumazetat und 11.5 cm<sup>3</sup> Essigsäure wurde in 500 cm<sup>3</sup> Wasser aufgelöst. Der pH-Wert wurde mit Precision Digital pH-Meter Radelkis, Typ OP-206, Ungarn kontrolliert.

Die Reagenzlösung wird mittels Elektrogebläse aus Tauchpipetten nach Brandštr, Sajó und Kupec [30] eingespritzt. Die Abhängigkeiten Temperatur-Zeit bei den Reaktionen von 1,2-Diolen mit Perjodsäure wurden teils beim Überschuss an Diol (zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ ), teils bei den gleichen Anfangskonzentrationen von 1,2-Diol und Perjodsäure (zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ ) gewonnen. Als Beispiel sei die Abhängigkeit Tem-

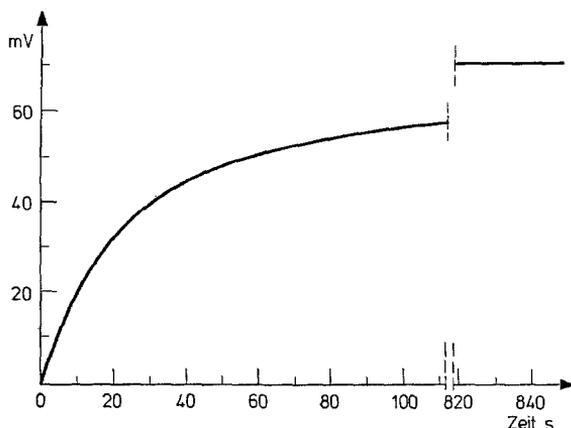


Abb. 2. Abhängigkeit Temperatur- Zeit bei der Reaktion von Zyklohexandiol mit Perjodsäure bei anfänglichem Molverhältnis 1 : 1 von beiden reagierenden Komponenten. Die anfängliche Konzentration  $1.2 \cdot 10^{-3} M$ , Temperatur  $25^\circ C$ ,  $pH = 5$ . Durch Berechnung (20), [32] wurde gefunden:  $k_2 = 34.96 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $T_\infty - T_0 = 71.16 \text{ mV}$  (durch graphische Registrierung abgelesen: 71 mV)

peratur-Zeit bei der Reaktion von Zyklohexandiol mit Perjodsäure bei gleicher Anfangskonzentration in Abb. 2 angeführt.

### Ergebnisse und Diskussion

#### *Kinetik der mit Überschuß an Diol durchgeführten Reaktion*

Aus der experimentellen Abhängigkeit Temperatur-Zeit wurden die Werte  $T - T_0$  und  $T_\infty - T_0$  gewonnen, die nach Einsetzung in (11) ermöglichen, die Geschwindigkeitskonstante  $k$  für einen gewissen Überschuß an Diol zu berechnen. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  wurde das für nichtlineare Regression von Meites und Meites [31] veröffentlichte Programm angewendet, das für den Rechner Sharp MZ 80 K von Timar [32] angeordnet wurde. Die Gleichung (11) wurde in Form

$$L = A \times (1 - \text{EXP}(-B \times X(N))) \quad (19)$$

programmiert, wo  $L$  der versuchsweise gefundene Wert  $T - T_0$  (mV) ist,  $A$  stellt  $T_\infty - T_0$  (mV) dar,  $B$  ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und  $X(N)$  die Zeit in Sekunden. Außer der Geschwindigkeitskonstante  $k$  wurde folglich der Wert  $T_\infty - T_0$  errechnet, das den experimentell ermittelten Wert mit dem berechneten zu vergleichen ermöglichte. Aus der linearen Abhängigkeit  $1/k$  von  $1/D$  (siehe (17)) können die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und die Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei unterschiedlichen Temperaturen mit der Methode der linearen Regression berechnet werden. Experimentelle Abhängigkeiten Temperatur-Zeit wurden bei

einigen Temperaturen stets für eine Reihe von unterschiedlichen Überschüssen an Diolen gewonnen. Nachgeprüft wurde die Arrhenius'sche Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  von der Temperatur und die Van't Hoff'sche Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K$  von der Temperatur. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 angeführt, wo auch die Werte  $k_1$  und  $K$  zu finden sind, die durch Duke [25] jodometrisch bei Temperaturen  $0^\circ$  und  $5^\circ$  bestimmt wurden. Es ist

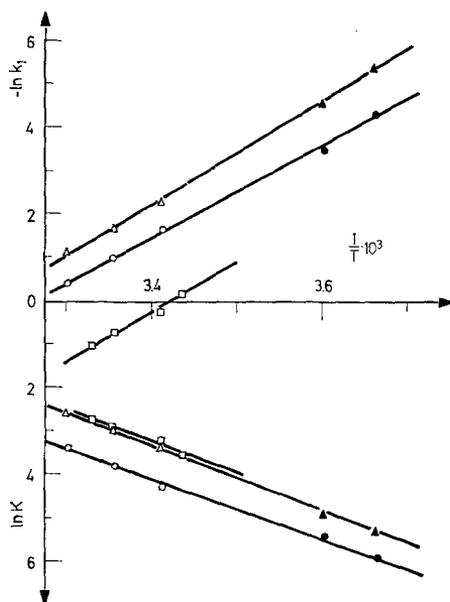


Abb. 3. Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  und der Gleichgewichtskonstante  $K$  von  $1/T$  für die Reaktion von 1,2-Äthandiol ( $\Delta$ ), 1,2-Propandiol ( $\circ$ ) und Zyklohexandiol ( $\square$ ) mit Perjodsäure.  $\Delta$   $\circ$  — diese Arbeit,  $\blacktriangle$   $\bullet$  — Duke [25]

ersichtlich, daß die Werte  $k_1$  und  $K$ , mittels Methode DIE bestimmt, gut mit den Werten übereinstimmen, die mittels klassischer jodometrischer Methode bestimmt wurden. Die gewonnenen Ergebnisse sind zusammenfassend in der Tabelle 1 angeführt.

*Kinetik der Reaktion, die mit den gleichen Anfangskonzentrationen von Diol und Perjodsäure durchgeführt wurde*

Die versuchsweise gefundenen Werte  $T - T_0$  und  $T_\infty - T_0$  wurden in die Gleichung (12) eingesetzt. Auf die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  wurde das Programm für nichtlineare Regression [32] angewendet. Die Gleichung (12) wurde in Form

$$L = A/(1 + 1/(B * X(N) * Z)) \quad (20)$$

Tabelle 1

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ , Gleichgewichtskonstanten  $K$  und die berechneten Konstanten  $k_2$  der Reaktion von 1,2-Diolen mit Perjodsäure

1,2-Diol	Temperatur, K	$k_1 \cdot 10^3$ , $s^{-1}$	$K$ , $dm^3 mol^{-1}$	$k_2 = k_1 K$ , $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$
1,2-Äthandiol	273.15*	4.6	193	0.878
	278.40*	10.2	124	1.26
	293.15	101	27.8	2.80
	298.15	183	18.2	3.33
	303.15	325	12.8	4.16
1,2-Propandiol	273.15*	13.7	350	4.80
	278.40*	30.8	215	6.62
	293.15	199	70.3	13.99
	298.15	359	43.7	15.69
	303.15	673	29.7	19.99
Zyklohexandiol	291.15	822	33.9	27.87
	293.15	1244	24.9	30.98
	298.15	2083	17.8	37.08
	300.15	2801	15.1	42.30

\* Duke, Bulgrin [25, 26].

programmiert, wo  $L$  der versuchsweise gefundene Wert  $T - T_0$  (mV) ist,  $A$  stellt  $T_\infty - T_0$  (mV) dar,  $B$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ ,  $X(N)$  die Zeit in Sekunden und  $Z$  die Konzentration. Außer der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  wurde folglich der Wert  $T_\infty - T_0$  errechnet, was den experimentell ermittelten Wert mit dem berechneten zu vergleichen ermöglichte. Die Reaktionen wurden bei 25° durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angeführt, wo sie mit den Werten von Geschwindigkeitskonstanten verglichen werden, die mittels potenziometrischer und polarographischer Methode bestimmt wurden [33, 34].

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Reaktion von einigen Diolen mit Perjodsäure bei 25°C, mit Hilfe von unterschiedlichen Methoden bestimmt

1,2-Diol	$k_2$ , $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$			$k_2 = k_1 K$
	DIE	potenziometrisch [33]	polarographisch [33, 34]	
1,2-Äthandiol	$3.12 \pm 0.14$	$2.80 \pm 0.18$	3.20	3.33
1,2-Propandiol	$14.27 \pm 0.27$	$15.72 \pm 0.89$	16.70	15.69
Zyklohexandiol	$36.76 \pm 0.86$	$34.30 \pm 1.04$	36.50	37.08

Da es gilt, daß  $k_2 = k_1K$  (siehe die Beziehung (18)), so wurden die sich gegenseitig entsprechenden ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und Gleichgewichtskonstanten  $K$  multipliziert. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  stimmen mit den aus gemessenen Konstanten  $k_1$  und Gleichgewichtskonstanten  $K$  berechneten Konstanten sehr gut überein.

In vorliegender Arbeit wurde die Anwendung der Methode DIE auf die Untersuchung der Kinetik der Oxydation von 1,2-Diolen nachgeprüft, die mit einem komplizierten Mechanismus verläuft. Die erhaltenen Ergebnisse zeugen davon, daß die Methode DIE zur Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen günstig, in gewissen Fällen völlig unersetzbar ist, beispielsweise bei der Untersuchung von Reaktionen, die weder potenziometrisch, spektroskopisch, polarographisch noch mit weiteren speziellen Methoden untersucht werden können.

\*

Die Autoren danken hiermit für die technische Mitarbeit von Frau Marie Sedláčková.

### Literatur

1. J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 1528.
2. J. DUCLAUX, *Compt. Rend.*, 146 (1908) 120.
3. F. BARRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (1920) 1296, 1911.
4. K. L. WOLF und K. MERKEL, *Phys. Chem.*, A 187 (1940) 61.
5. A. K. BATALIN und I. A. SHCHERBATOV, *J. Gen. Chem. USSR*, 10 (1940) 730.
6. J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1528; *J. Phys. Chem.*, 45 (1941) 127.
7. M. BENDER und J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 607.
8. A. BUZZEL und J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2454.
9. A. BUZZEL und J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1983.
10. A. DOBRY und J. M. STURTEVANT, *J. Biol. Chem.*, 195 (1952) 141.
11. A. DOBRY, J. FRUTON und J. M. STURTEVANT, *J. Biol. Chem.*, 195 (1952) 148.
12. J. M. STURTEVANT, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2016.
13. N. H. RAY, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4023.
14. P. BAUMGARTNER und P. DUHAUT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 1187.
15. R. P. BELL und J. C. CLUNIE, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 16 (1952) 212.
16. R. P. BELL, M. H. RAND und K. M. A. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 1093.
17. R. P. BELL, V. GOLD, J. HILTON und M. H. RAND, *Discussions Faraday Soc.*, 17 (1954) 151.
18. L. T. EREMENKO, YU. R. KOLESOV und L. V. KUSTOVA, *J. Phys. Chem.*, 38 (1964) 1259.
19. C. H. LUECK, L. F. BESTE und H. K. HALL JR., *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 972.
20. P. PAPOFF und P. G. ZAMBONIN, *Talanta*, 14 (1967) 581.
21. T. MEITES, L. MEITES und J. N. JAITLY, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3801.
22. E. D. WEST und W. J. SVIRBLEY, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 4029.
23. E. D. WEST und W. J. SVIRBLEY, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 4039.
24. CH. C. PRICE und M. KNELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 552.
25. F. R. DUKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 3054.
26. F. R. DUKE und V. S. BULGRIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3803.
27. G. J. BUIST, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 6, Ch. 5, Elsevier, Amsterdam, 1972.
28. J. E. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3912.
29. J. BRANDŠTEJN, M. MALINGER und J. KUPEC, *Bulletin of the Technical University in Brno*, (1973) 37.

30. J. BRANDŠTETR, I. SAJÓ und J. KUPEC, Chem. Listy, 68 (1974) 640.
31. T. MEITES und L. MEITES, Talanta, 19 (1972) 1131.
32. J. TIMAR, Programm für mehrparameter- nichtlineare Regression, VŠCHT Pardubice, 1980.
33. J. RÁBLOVÁ, Diplomarbeit, VŠCHT Pardubice 1977.
34. P. ZUMAN und J. KRUPÍČKA, Chem. Listy, 51 (1957) 424.

ZUSAMMENFASSUNG — In vorliegender Arbeit wurde die Methode der direkten Injektionsenthalpiometrie (DIE) auf die Untersuchung der Oxydationskinetik von einigen 1,2-Diolen mit Perjodsäure (sog. Malaprade'sche Reaktion) angewendet. Diese Reaktionen wurden bereits früher mit jodometrischen, potentiometrischen und polarographischen Methoden untersucht und es wurde ermittelt, daß sie nach einem komplizierten Mechanismus verlaufen. Die mittels der DIE-Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten stimmen mit veröffentlichten Werten gut überein, wodurch die Anwendung der DIE-Methode auf die Untersuchung chemischer Reaktionen, die mit einem komplizierten Reaktionsmechanismus verlaufen, berechtigt wird.

Резюме — Метод прямой инъекционной энталпиометрии (ПИЭ) был использован для изучения кинетики окисления некоторых 1,2-диолов с помощью йодной кислоты (реакция Мелепрейда). Эти реакции ранее были изучены методами иодометрии, потенциометрии и полярографии и было установлено, что их реакционный механизм довольно сложен. Константы скорости, определенные методом ПИЭ, хорошо согласуются с опубликованными значениями. Это служит подтверждением применимости метода ПИЭ для изучения кинетики химических реакций со сложным механизмом.