加壓下に於ける炭化水素の自然發火
(I) ノツキングとの關係

久米泰三

緒言

晩近，內燃機關に於けるノツキングの問題を明にせんとする目的を以て諸種の研究が盛に行はれてゐるが，未だ滿足な結果は得られてゐない樣である．蓋し，それは一般に燃料として使用される樣な高級炭化水素に於ては，其の燃燒の過程が甚だ複雜なるが故であらう．例へば，Edgar 等[1] の研究に依れば高級パラフインと空氣との混合瓦斯の緩慢燃燒に於て，最初の酸化は早くも 150～270°C の間に於て初まるが，250～270°C の間に於て漸く活潑となり，此の間生成物は發光する．而して更に溫度が昇れば，270～300°C の間に於ては穩かな爆發を起す樣になるが，それ以上の溫度に於ては，却つて，約 500°C 附近に至る迄燃燒は漸次減衰して行く．Pease の實驗に於ても是と同樣の結果が得られてゐる．[2]

一方に於て，Prettre[3] が廣範圍に亙る可燃性物質に就て 1 氣壓の下に緩慢燃燒を行ひ，其の際に於ける普通の焰と所謂冷焰* との現象を詳細に研究した結果に依れば，パラフイン族に於ては，メタン，エタンに就て冷焰は認められなかつたが，プロパン以上オクタン迄に就ては，是等を夫々相當多量に混合すると，何れも 230～300°C の溫度の範圍に於て夫々冷焰を發するが，それ以上の溫度に於ては 600°C 以上に達する迄の間には普通の發火は起らない事が認められた．一方アルデヒド，エーテルは容易に發焰する事が認められた．

斯樣に，高級炭化水素の燃燒過程は複雜で，其の機構も決して簡單なものではない．從つてノツキングの問題も其の取扱ひが甚だ困難なる次第である．

而して此のノツキングと云ふ現象に就ては Maxwel 及び Wheeler が，[4] 又 Withraw 及び Boyd[5] 等が內燃機關內に於ける火焰傳播の狀態を活動寫眞に撮つた結果を見るに，ノツキングを起さない場合の火焰は，點火點附近を除いては，全氣筒を通じて，其の終端迄，殆ど一定速度で傳播して行く事を示してゐるが，ノツキングを起した場合の火焰傳播の狀態は，其の前大半に於ては，上記の場合と同樣に一定速度を示してゐるが，其の後半に於て，卽ち氣筒の終端近くに至つて，突然異狀なる高速度を呈する事を示してゐる．又，從つて其の部分に於ては壓力も急激に增大する事を示してゐる．

此等の實驗結果より，今日一般には，ノツキングなる現象は燃燒の終期に於ける殘留瓦斯が特に急激なる燃燒を起す事に因ると考へられてゐる．卽ち，內燃機關の氣筒內に於て點火すると，先づ點火點附近の瓦斯が燃燒して，其の熱に依り直く其の外側にある瓦斯を燃燒せしめ，順次此の燃燒を外側に傳へ，從つて火焰は次第に傳播して行く．而して其の速度は點火後暫時にして或る一定速度に達し，其後は全氣筒內を通じて燃燒の終り迄變らないのが普通である．

然るに此の場合にノツキングを起すのは，燃燒の終期に於て氣筒の終端に殘つてゐる未燃燒

---

* 玆に所謂冷焰 (Cook flame) とは，例のエーテル等が其の發火點前の溫度に於て發する，弱く光る靑焰の事で，一種の Chemiluminescence に外ならぬ．是に就ては，Parkin (J. Chem. Soc., 41, 363 (1882)) が發見し，其の後の研究結果に依れば此の冷焰を發する際にはアルデハイトが多量に生成されてゐる事が瓦斯分析からも，スペクトル分析からも明である．

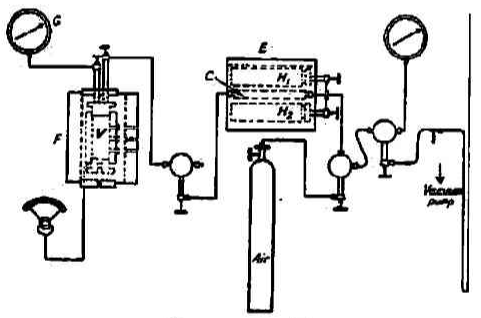
瓦斯が既燃燒瓦斯に依り斷熱的壓縮を受けて高溫，高壓に達し，未燃燒瓦斯が全部突然急激なる燃燒を起す事に因ると考へられてゐる.

而して此の未燃燒瓦斯の急激燃燒の誘因が，果して Withraw 及び Boyd,[5] Schnauffer[6] 等の主唱する様に，單なる斷熱的壓縮に因る自然發火であるか，或は Egarton, Ubbelohde 等[7] の考へる様に何か燃燒時の中間生成物等に因る活性化であるが，此等の點に關しては今日未た判然としない.

然るに一方に於て Townend 等[8] は炭化水素の自然發火に對する壓力の影響を廣範圍に亙つて研究した結果，是がノツキングに密接なる關係のある事を發見した. 此の事實は上述の Prettre,[3] Emeléus[9] 等の研究に於ける冷焰がノツキングと關係のある事實——卽ち冷焰を發する炭化水素を燃料として使用すればノツキングを起し易い傾向があり，アンチノツク性のものは，是に反して，殆ど冷焰を發しないと言ふ事實——と結んで甚だ興味ある事で玆に簡單に是を紹介する. 但し玆には都合に依り主としてパラフィン族炭化水素に就て述べ，所謂新しい燃料に就て二，三是を追加する事とした.

實驗裝置及び操作

實驗裝置の大要を示すと第一圖の様である. V は燃燒管にて電氣爐 F の中にあり，底部には石英を取り附けた窓がある. 燃燒管內の溫度，壓力はパイロメーター (圖の左下)，壓力計 G に依つて測定される. H_1, H_2 は何れも混合瓦斯の瓦斯溜にて，C は H_1, H_2 內の瓦斯を燃燒管へ速に送り得る様に特殊の裝置を施した瓦斯容器である. 此等は何れも電氣爐 E の中にあつて，混合瓦斯が均一に混る様に，適當な溫度に保たれる事になつてゐる. 而して總ての連結部は，活栓も導管も，ニクロム線を捲き，アスベストで包み，200°C 迄の間に所要の一定溫度に保ち得る様になつてゐる.



第　一　圖

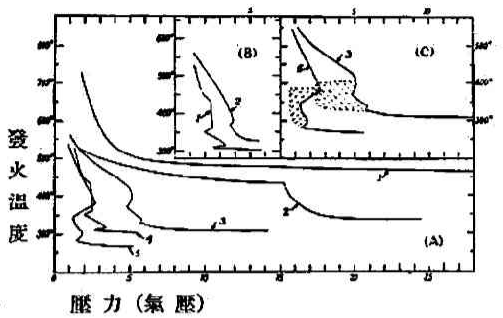
以上の裝置は，主要部にはニツケルクロームの特殊鋼を使用し，全體として1000氣壓の壓力に耐へ得る様に造られてゐる.

發火點を定めるには，適當の溫度に於て燃燒管內への混合瓦斯充塡壓を次第に高めて行く. 而して燃燒管內の瓦斯が或る限界壓に達して自然發火が起れば壓力計 G に取附けた記錄板に指針の飛躍が現はれる. 從つて其の時の溫度，壓力から直に發火點が定まる. 而して加壓して行く內に，自然發火前に冷焰を發する場合には壓力計に交感振動が現はれる. 斯る場合に石英窓から燃燒管內を覗けば此の冷焰と眞の發焰とを判然と區別する事が出來る.

實驗結果

(a) パラフィン族炭化水素

パラフィン族炭化水素と空氣との混合瓦斯に就ての實驗結果の內を以て，ヘプタン迄のものを簡單に纏めて比較すれば第二圖の様である.



第　二　圖

曲線1はメタン(13%)—空氣の混合瓦斯の自然發火點曲線(限界曲線)である. 此の曲線を見るに約500°C 以上の溫度に於ては自然發火に對する壓力の影響が大で, 發火點は著しく降つてゐるが, それ以下の溫度に於ては壓力の影響は少い. 卽ち壓力を高くしても自然發火の容易さは餘り變らぬ事を示してゐる. 而して此の曲線は全體を通じて圓滑に降下し, 30氣壓に達しても尙何等の變化も認められないが, 茲に注意すべきは, 斯る性狀を呈する此のメタンは否ノツキングな燃料であると云ふ事である.

次に曲線2はエタン(10%)の混合瓦斯に就てのもので, 高溫部及び低溫部に於ては自然發火に對す影響は比較的小である事を示してゐるが, 約 430°C (約15氣壓) の附近に於て曲線は急角度の曲折を呈し, 約 340～430°C の間に壓力の影響の著しき事を示してゐる.

然るに, 曲線3, 4, 5は夫々プロパン (5.0%), ブタン(3.8%), ヘキサン(2.7%)の混合瓦斯に就ての曲線であるが, 此等の高級パラフインに於ては何れも加壓の初期に壓力の影響が大で, 曲線は何れも急激に降下してゐる. 卽ち加壓に依り低溫に於て非常に發火し易い事を示してゐる.

而も此等自然發火の限界壓には二つの最小點(卽ち一つは約 280°～330°C の間に, 他は 340～370°C の間に夫々二つの最小壓の發火點)を示してゐるのは注意すべき事である.

而して此等の各曲線を比較して見るに, パラフイン族炭化水素の炭素數の增大するに從つて, 低溫低壓部に於ける發火の最小限界壓が夫々順次に低下してゐる. 卽ち炭素數の增大する程, 加壓に依り自然發火し易い傾向がある事が分る. 又, 發火の際の時間の遲れ (time lag) も順次に著しく減少してゐる. 例へばプロパンに於ては3～5秒程度のものが, ヘキサンに於ては1秒以下に減じてゐる. 此等の事實は後に述べる樣に, 此等の炭化水素のノツキング性と關係のある重要なる現象である.

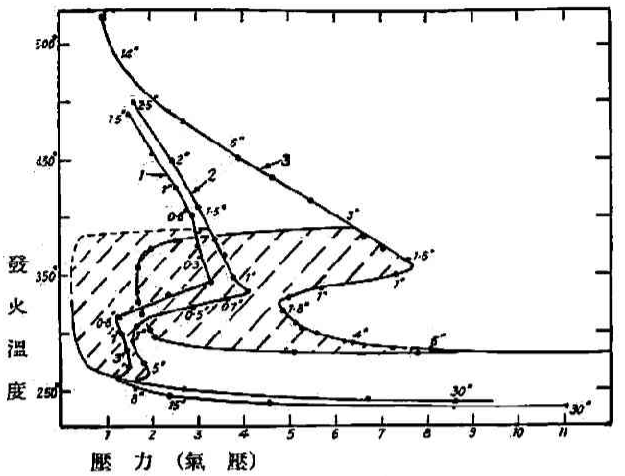
次に正及びイソ炭化水素の性狀を比較せんが爲めに, 正及びイソブタン(夫々3.8%)—空氣の混合瓦斯に就ての自然發火の限界曲線を第二圖 B に於て夫々曲線1及び2を以て示す. 是より明なる樣に, イソブタンは正ブタンに比して加壓に依り發火し難い事を知る.

一方に於て, パラフイン族炭化水素に於ては, 其の低級なるもの, 卽ちメタン, エタンに於ては冷焰は認められないが, 炭素數3以上の高級なものに於ては冷焰が認められる. 此の點は前述の Pretre 等の實驗結果と一致する譯ではあるが, 此の冷焰の傳播される範圍に就て溫度, 壓力の判然たる限界のある事が明となつた. 卽ち第二圖 C に於て曲線3(プロパンの混合瓦斯), 5 (ヘキサン混合瓦斯) は夫々 A 圖の曲線3, 5に相當するものであるが, 陰影を施した範圍に於てのみ冷焰を發する.

而して此の溫度の範圍に於て發火に十分なる壓力に達すると (卽ち陰影の右端の實線の處に於ては) 發火は二段に進行する——卽ち冷焰の出現の直後に全發火が起る.

更に正ペフタン, 正オクタン, イソオクタン空氣の混合瓦斯 (空氣の量は何れも理論的混合

量の0.65倍量)に就ての自然發火點曲線を第三圖に示す.



第　三　圖

曲線1, 2は夫々正ヘプタン, 正オクタンに就てのもので, 上述の高級炭化水素と全く同様の性狀を示してゐる. 卽ち低溫低壓部の發火點曲線に二つの最低壓を呈し, 其の溫度及び壓力は共に燃燒物質の炭素數の增加する程漸次減少してゐる.

但し此の減少度に就てはパラフィン族炭化水素に於て炭素數の增加する程其の減少度は遞減してゐる. 此の點は, 正パラフィン族炭化水素のノツキング性は炭素の增加と共にヘプタン迄は速に增大するが, 其れ以上は甚だ徐々に增大すると云ふ事實[10] と相對して興味ある事である.

更に, 發火の際の時間の遲れの點に就てはヘプタン, オクタンに於ては上記のものよりも遙に小となつてゐる. 例へば, オクタンでは 350°C に於て0.3秒度程のもので, 此の裝置では正確に測定するのが困難な位である. 此の傾向は正デカンに至つて更に甚しく, 混合瓦斯を燃燒管に充塡する暇がない位である.

次に此等の混合瓦斯の冷焰を發する範圍, 卽ち其の溫度, 壓力に就ては, 上述同樣に陰影を施して示してあるが, 勿論時間の遲れ (time lag) が小であるから高溫部の限界は判然としなく近似的に定めたものである.

此の冷焰に就て, パラフィン族炭化水素全體を通觀して見るに, 炭素原子の多くなる程冷焰の强さは增加してゐる. 殊にヘプタン迄は此の傾向が著しい.

次に正オクタンとイソオクタンとの性狀を比較して見るに, 發火の限界壓は各溫度を通して正オクタン混合瓦斯(曲線2)よりもイソオクタン混合瓦斯(曲線3)の方が遙に大である. 而して前者には發火最小壓が二ケあるのに對して, 後者には單に一ケ所しかない. 此の關係は前述の正ブタンとイソブタンの場合のものと全く同樣である.

以上, パラフィン族炭化水素に就て, オクタン迄(イソブタン, イソオクタンを含めて)の實驗結果に依つて, 此等の炭化水素の自然發火の限界壓, 發火の際の時間の遲れ, 並に冷焰等が, 其の燃料としてのノツキング性に密接なる關係にある事が明となつたが, 今茲に, 溫度並に時間の遲れに就ての適當なる條件の下に於ける此等炭化水素の自然發火壓と其の燃料としてのノツキング性との間の關係を總括して見ると次の第一表の樣になる.

第　一　表

炭化水素	A. 最小壓 (氣壓)	B. 時間遲れ (秒)	C. 限界壓縮比 (Boyd)	A/C
メタン	—	—	否ノツキング	—
エタン	—	—	14.0	—
プロパン	6.8	3	12.0	0.57

ブタン	3.2	2	6.4	0.50
ペンタン	2.2	1.4	3.8	0.57
ヘキサン	1.9	1	3.3	0.58
ヘプタン	1.58	0.7	2.8	0.57
オクタン	1.3	0.3	<2.8	>0.47
イソブタン	4.8	3	8.9	0.54
イソオクタン	4.85	1.7	7.6	0.64

此の表を見るに，各パラフイン族炭化水素の最小發火壓と，其の燃料としての限界壓縮比との比が何れのものに就ても常に一定である事が明かである．此の點はオレフイン族炭化水素に就ても全く同様の關係が得られてゐる．[11] 而して此の限界壓縮比は卽ちノツキング性を表はすものにして，上述の關係は甚だ興味あるものである．

但し，玆に注意すべき事は，實際の內燃機關運轉の場合には，發火の際の時間の遲れ (time lag) は非常に短い（例へば千分の數秒と言つた程度）ものである．從つて斯る場合の最小發火壓と上述の如き場合のものとは餘程其の趣を異にする．且つ壓力の增加に伴ふ時間遲れ (time lag) の減少度が各炭化水素に就て同一であるか否かは疑問である．更に，普通燃料の場合に於ては，限界壓縮比は 6：1～8：1 以上となるが，斯る場合に瓦斯の壓縮溫度は 500°C 近くなる．從つて上述の實驗に於ては，非常に短い時間遲れ (time lag) を考へても，此の溫度は，恐らくは，發火溫度範圍の高い部分に相當するであらう．卽ち上述のものとは其の溫度と餘程異にする．

此等の點に就ては後節に於て述べる．

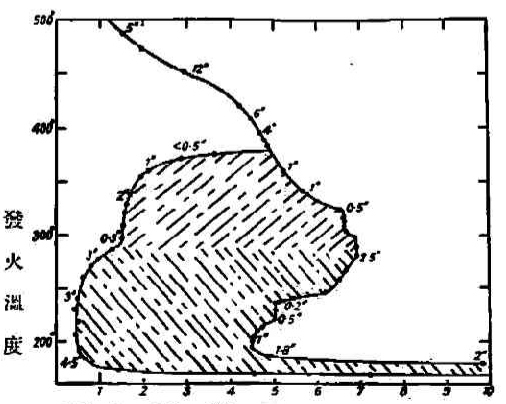
(b) 高能率燃料

以上パラフイン族を一例として得られた炭化水素の加壓下に於ける自然發火並にそれに關聯する諸現象と其のノツキング性との關係を，特に，所謂新しい高能率燃料とされてゐる二，三の炭化水素に就て吟味して見やう．

i) ディイソプロピルエーテル

此の炭化水素がアンチノツク燃料として利用される様になつたのは最近の事で，而も工業的立場から見て其の燃料としての地位はイソオクタンを凌駕するものがある．

此の 2.5 % 混合瓦斯に就ての自然發火點曲線を第四圖に示す．曲線の大體の形はデイエチルエーテルに就てのものと同様であるが，低溫部現象が二つの部分から成立つてゐる様である．卽ち其の主要部は前述のパラフイン族のもの (240～250°C) よりも遙に低く，180～250°C 間迄低下してゐる．



第四圖

而して冷焰に就ても，390°C 邊りから初まつてゐる區域が二つの部分に分れてゐる．卽ち一つは約 290～390°C の溫度範圍に位し，大體高級パラフイン族並にオレフイン族炭化水素

の冷焰區域に相當する. 他は約 170～290°C の間に位して此の低溫發火系の主要部をなす.

而して此等兩區域の冷焰は約3氣壓以上の加壓下では相異れる焰を呈す. 卽ち上部(高溫部)にては靑く稍々弱い焰を, 下部(低溫部)にては紫の強い焰を呈す.

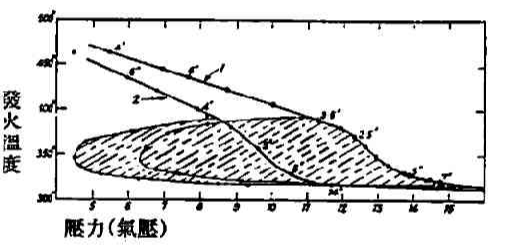
斯様に2種の冷焰を發する事はディエチルエーテルの混合瓦斯の場合にも同様に認められた處で, 此等の事實より一般にエーテルの低溫發火系の燃燒には2種類ある事が分る. 卽ち一つは約 200°C 附近に於けるもので, 恐らくはエーテルの第一次酸化の結果として起り, 他は約 350°C 附近に於けるもので, 高級炭化水素の燃燒に共通なる中間生成物 (恐らくはアセトアルデハイド)の第二次酸化として起るものであらう.

而してディイソプロピルエーテルは, ディイソエチルエーテルとは異り, 各溫度を通して共の自然發火限界壓が高い點より否ノツキング燃料である事を豫想し得るが, 實際にアンチノツク燃料として使用されてゐる.

ii) アセトン

此の種の炭化水素が有效なるアンチノツク燃料として使用されてゐるのは事實であるが, 此等のものに就ての精確なノツキング性は未だ發表されてゐない.

第五圖の曲線 1, 2 は夫々アセトン5%, 7.6%と空氣との混合瓦斯に就ての自然發火點曲線である. 全體を通じて曲線は緩く, 發火に要する壓力は大となつてゐる. 此の點はエタンに似てゐるが, エタンの場合には冷焰は認められなかつた. アセトンの場合には加壓を大にすると冷焰を發するが, 此の場合の冷焰は非常に弱い焰である.



第 五 圖

而して此の場合に壓力計に交感する振動は非常に小さく, 是を初壓の百分率にて表はして他の炭化水素の場合と比較して見ると次の様である.

アセトン	イソプロピルエーテル	イソオクタン	正ヘプタン	正オクタン
1	2.5～3.5	4.5	9	10

卽ち大體に於てアンチノツク性の大なるもの程冷焰の交感振動は小なる傾向を示してゐる.

更に, 此の場合自然發火に要する壓力が相當大なる事はアセトンが否ノツキング燃料である事を示してゐる.

加壓下に於ける自然發火とノツキング性との一般的關係

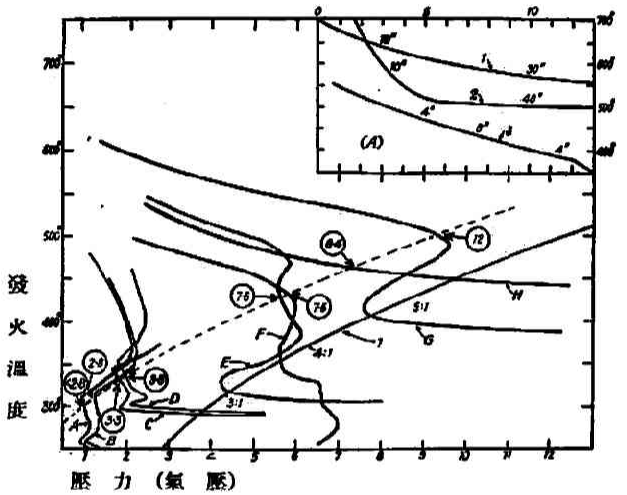
上述の様にして, 炭化水素の加壓下に於ける自然發火と其の燃料としてのノツキング性との間に密接なる關係のある事が明となり, 殊に第一表に示す様に, 低發火系に於て自然發火に要する壓力と此等の炭化水素が燃料として使用されてノツキングを起す場合の限界壓縮比との比が同一族の炭化水素に就ては全く一致する事實は甚だ興味ある事である. 併しながら, 前節に於ても述べた様に, 實際の內燃機關運轉に於ける炭化水素の發火と此等の研究實驗の場合に於ける其の發火とは條件が甚しく異る.

從つて前述の關係を一層精密に吟味し, 殊に化學的に相類似せざる燃料に就て此の關係を比較せんが爲めには, 少くとも, 自然發火の限界壓曲線としては機關內の狀態と比較し得る程度

に時間遅れの小なる發火に就ての曲線をとり，一方機關の壓縮ストロークの終りに於て氣筒内の瓦斯が得る壓縮溫度(即ち氣筒内で發火直前の瓦斯の溫度)を考慮に入れる必要がある．

併し，前述の様な實驗裝置，從つて其の實驗結果を以ては，斯る精密なる比較吟味をなす事は出來ないから，玆には近似的に次の様な便法を以て補正を試みる．

即ち上述の様な短い時間遅れ (time lag) を測定する事は不可能であるから，今迄に得られたる8燃料に就ての實驗結果を以て，其の理論的混合比に近い組成の混合瓦斯に就て，時間遅れ1秒又はそれ以下で發火する場合の壓力をとり，各燃料に就て夫々其の發火點曲線を求め，此等を同一圖上に纏めて抽く．*（第六圖參照）



A—オクタン，B—ヘプタン，C—ヘキサン，D—ペンタン，E—イソオクタン，F—ディイソプロピル エーテル G—プロパン，H—プロピレン

第　六　圖

次に氣筒内瓦斯壓縮の際の壓力，溫度の點に關しては，理想氣體の斷熱的壓縮曲線を求め，是を同一圖(第六圖)上に抽く．理想氣體斷熱的壓縮の際の關係式は

$$T_2=T_1\times r^{\gamma-1}\quad P_2=P_1\times r^{\gamma}$$

(玆に T_1, P_1 及び T_2, P_2 は夫々壓縮前及び壓縮後の溫度，壓力で，r は壓縮比，γ は瓦斯の恒容及び恒壓比熱の比) 此の關係式に於て近似的に $T_1=130°C$,[12] $\gamma=1.35$ として計算し，得た値を圖示すれば第六圖の曲線1の様になる．

扨内燃機關内に於けるノツキングに於ては，前述の様に，一般には，火焰の直前にある未燃燒瓦斯の化學反應度 (Chemical reactivity) に依つて條件づけられると考へられてゐる．而して其の間の時間遅れ (time lag) は非常に短いが故に，其處に起る反應は，何れにしても，非常に激しいもので，此の場合の條件は發火點に於ける條件に近いものであると考へられる．換言すれば，ノツキングは，何れの燃料に就ても，瓦斯の壓縮度が非常に高くなり，其の壓力，溫度が，適當に短い時間遅れを以て，自然發火を起すに十分な處迄斷熱的に壓縮された場合に於て起ると考へられる．

故に上述の斷熱的壓縮曲線1が，非常に短い時間遅れ，例へば0.005秒（即ち機關内の time lag）と云ふ様な程度の發火點曲線と交るならば，其の交點は近似的にノツキングの起る際の條件を表はす筈である．而して，若し斯る發火點曲線（即ち時間遅れの非常に短い發火に就ての曲線）が得られるならば，それは明に，第六圖に於ける何れの曲線よりも右の方に位して，遙に高壓の方向に向いてゐる筈である．何となれば，短い時間遅れに相當する曲線を得る爲めには其の曲線は高壓の方へ辿れなければならぬ．而も其の際其の辿れの程度は時間遅れが短くなる程，高壓部の曲線が低壓部の曲線より多く辿れる様になるからである．（第六圖 A 參照）

併し玆には斯る曲線は得られないから，第六圖の曲線1を辿らす．即ち此の曲線を左の方へ，

---

* 發火の際の時間遅れを適當に短くする爲めには壓力（又は溫度）を適當に變へる必要があるから，此の場合發火點曲線は多少形が辿れて來る筈である．

大體總ての發火點曲線と交る様に任意に引らすと，例へば破線で示した曲線の様になる．

然る時，此の破曲線と各發火點曲線との交點で表はされる限界壓縮比（即ち交點に於ける斷熱壓縮曲線の値，圖中圓内に記した數値）は何れも，適當なる壓縮溫度に於て，同一の時間遲れ内に起る自然發火壓と夫々相對して，所要の條件の下に各々其の燃料のノツキング性を表はす筈である．

從つて，斯様にして所要の燃料に就ての豫備實驗として，其のノツキング性の相對的評定を實驗室に於て容易に行ふ事が出來る．

以上の結果として，炭化水素の自然發火壓と，其等が燃料として使用された場合のノツキング性との關係が明となり，從つて各燃料のノツキング性を相對的に評定し得る一方法が與へられた譯である．勿論，此の方法に就ては十分檢討すべきであるが，少くとも是は一方向を提示するものである．茲に興味ある事は，未燃燒瓦斯中に冷焰の發現する事が內燃機關內に於てノツキングを惹き起す際に必然的に伴ふ序反應（豫備反應）であるか否かと云ふ問題である．

此の點に關しては，此等の實驗結果から考へるに，冷焰は一般に 410～420°C 以上の溫度に於ては認められなかつた事實から，又一方に於て壓縮比が 6：1 乃至 8：1 以上になる場合には其の混合瓦斯の溫度が此等の溫度（410～420°C）以上に達する事は殆ど確實であると云ふ點から，此の冷焰の發現が果してノツキングに必要であるかは疑問である．併し，恐らくは，ノツキングに至る中間機構には無關係な或る臨界反應速度が重要なる割役を持つのであらうと考へられる．其の點に就ては，今，時間の遲れの同一なる曲線（第六圖）を見るに，一般に冷焰の發現する溫度に於ては，プロパンはプロピレンより遙に反應し易い（即ちプロパンの曲線が下にある）が，それより高い溫度に於ては曲線は交つてゐる（即ちプロパンの曲線が上に出る）．是即ちプロピレンのノツキング性はプロパンより小である事を意味する譯にて，此の事實は上述の考を支持するものである．

此等の點，即ち炭化水素の燃燒に於ける冷焰と其の燃料としてのノツキング性等に關しての檢討は次報に讓る．（昭和十三年七月）

文　献

1) Edgar, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1875, 2203, 2213 (1929); **56**, 102 (1934).
2) Pease, *ibid.*, **51**, 1839 (1929); **56**, 2034 (1934); **57**, 2296 (1935).
3) Prettre, *Bull. Soc. Chim.*, **51**, 1132 (1932).
4) Maxwell & Wheeler, *J. Inst. Petroleum Techn.*, **14**, 175 (1928); **15**, 468 (1929).
5) Withraw & Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 539 (1931).
6) Schnauffer, *Fuel*, **11**, 298 (1932).
7) Egerton & Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, [A], **142**, 26 (1933); [A], **152**, 354 (1935); *J. Chem. Soc.* 661 (1932); Phil. Trans. [A], **234**, 433 (1935).
8) Townend, *Proc. Roy. Soc.*, [A], **141**, 484 (1933); [A], **143**, 168 (1933); [A], **146**, 113 (1934); [A], **154**, 95 (1936); [A], **161**, 174 (1937); *J. Chem. Soc.*, 436 (1937); 238 (1938).
9) Emeléus, *J. Chem. Soc.*, 2948 (1926); 1733 (1929).
10) Lovell, Campbell & Boyd, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1105 (1934).
11) Townend, *Proc. Roy. Soc.*, [A], **161**, 174 (1937).
12) Pye, *The Internal combustion Engine*, Vol. I, 116.