

## 氣體爆發反應（第1報）

### 酸素水素混合氣體の爆發限界<sup>1)</sup>

堀場研究室

理學士 木 俣 莒 次

理學士 青 木 宣 正

理學士 後 藤 廉 平

可燃性氣體と酸素又は空氣との混合體が高溫度に加熱された容器内で爆發反應を起す事に關して一定溫度に於て二つの限界即ち上限界壓 (Upper pressure limit) 及び下限界壓 (Lower pressure limit) が存在する事はよく知られた事實である。この事實を發見した Hinshelwood<sup>2)</sup> 及び Semenov<sup>3)</sup> 等の研究に依れば、下限界壓は反應容器の表面の性質に影響されると同時に、容器の直徑が大になる程低下し、又不活性氣體の混入に依ても下限界壓は低下するのであるが、一方上限界壓の方は容器表面の性質や容器の大きさの影響を殆ど受けず、唯不活性氣體の混入に依て低下すると云はれて居る。そしてこれらの事實は單なる衝突活性化機構説に依ては説明が困難であつたので、之を説明する爲に提出されたのが所謂氣體爆發反應の連鎖反應説に外ならない。

而してその連鎖反應説は、少く共次の三つの假定の上に立つて居ると考へられる。

- (I) 氣體爆發反應は氣相中に於て連鎖的に進行する均一反應である。
- (II) 低壓に於ては、反應連鎖は反應容器の表面に於て斷絶し易い。
- (III) 高壓に於ては、氣相中に於ける三重衝突に依て連鎖の破壊が起り易い。

而して、これらの假定の根據の一つとしては、爆發の上限界壓が主として氣相條件に支配されて、反應容器の表面に無關係であると云ふ事實が承認されて來たのである。然るに Hinshelwood 始めその他の研究者の實驗結果を注意して見ると、上限界壓が反應容器の表面と密接な關係のある事を暗示する事實が相當ある様に思はれる。例へば Hinshelwood<sup>4,5)</sup> 自身に依て得られた上限界壓曲線は容器の種類に依て異なる事を明瞭に示して居る。又 Hinshelwood, Moelwyn-Hughes 及び Rolfe<sup>6)</sup> の實驗に依れば、アルミニウムや銀の容器を用ひると、爆發反應が抑制されて上述の様な限界曲線が求められないと云ふ事が報告されて居るが、この事實も

亦表面の影響と考へる事が出来るのである。又、Poljakow 及び Neumark<sup>7)</sup> に依れば石英製反應管中に白金線(太さ0.2 mm)を挿入すると、所謂爆發半島は次第に高温度側につれて、15 mm 以上の白金線の存在に於ては全く爆發半島は消滅すると云ふ事が報告されて居る。これも爆發限界壓に對して金屬表面が著しい影響を與へる事を示して居ると考へられるが、Poljakow 等は單に、白金線の連鎖破壊作用に歸して、依然爆發反應そのものに就ては Hinshelwood 等の説を採用して居るのである。

固體表面が氣<sub>H<sub>2</sub></sub>爆發反應に對して重要な意義を有すると云ふ事は既に Haber 及び Alyea<sup>8)</sup> に依て實驗的に明確に指摘された處であるが、それにも拘らず、その固體表面は單に、活性分子の發生に與るのみであつて、爆發反應は依然として氣相中の連鎖反應特に分枝反應に依るものと考へられたのである。然るに Hinshelwood<sup>9)</sup> 及び Semenov<sup>10)</sup> 等は上限界壓に對する表面の影響と云ふ事に關しては極力之を否定し續けて來たものであつて、現在廣くその説が一般に信ぜられるに至つたのである。表面活性化説を一旦唱へた Alyea<sup>12)</sup> もその後、自説を放棄してひたすら Hinshelwood 等の理論の證明に努める様になつたのである。

併し乍ら、從來の研究経過を通覽するに、上限界壓に對する表面の影響と云ふ問題は今尙完全に解決されたものとは考へられないのみならず爆發反應機構を考へるのに極めて重要な意味が含まれて居ると考へられる。そこで、著者等は、この爆發限界に對して影響を及ぼす實驗條件を追求して爆發反應機構を考察する資に供せんとしたのである。

### 實 驗 装 置 及 操 作

反應容器としてはテレットス硝子製の圓筒形のものを用ひ、大きさは次の六種のものを用ひた。

第 一 表

	長 サ	直 徑	内壁表面積	容 積
No. 1	15 cm	4.0 cm	215 cm <sup>2</sup>	190 cm <sup>3</sup>
No. 2	„	3.2	164	117
No. 3	„	2.7	135	83
No. 4	„	2.1	102	51
No. 5	„	1.7	86	36
No. 6	„	1.3	64	20

此等の反應管はクロム酸混液及び蒸溜水でよく洗つた。種々鹽類の影響を見る爲には、これらの鹽類の稀薄溶液で反應管を洗つた後之を乾燥したのものを用ひた。鹽類蒸氣の影響を見る

時には、反應管の側面に鹽の結晶を入れて、之を反應管と同じ温度に加熱した。

上限界の観測には主として減壓法（Withdrawal method）を用いた。即ち（1）約 400°C に於て酸素酸素混合體を入れ（2）温度迄加熱し（3）然る後徐々に減壓して水銀壓力計の不連続的激動の起る時の壓力を以て上限界壓とした。下限界壓の方は排氣した容氣内に徐々に混合氣體を注入して水銀壓力計の不連続的振動（極めて微弱）の起る壓力を讀んだ。

實驗に用いた氣體は水の電解に依て得たもので之を乾燥し混合比は常に  $H_2:O_2=2:1$  の割合に保つた。

## 實 驗 結 果

### 實驗 I. 上限界の一般的特性

従來上限界壓は専ら温度、組成、及びその氣壓に依て定まるものと考へられて來たが、以下に述べる實驗に依れば上の條件の外に尙實驗操作に依て上限界壓が著しく左右される事がわかつた。

#### (a) 反應管の前處理

反應管は大體 500°C で30分以上排氣したものをを用いたのであるが、この排氣温度がもつと低く、又時間が短くなると上限界曲線は一般に低下し又不規則になつて來る。

#### (b) 温度上昇速度

反應氣體は豫め 400°C に加熱された反應管に注入した後、一分間 10°C の割合で爆發温度迄加熱するのであるが、この加熱速度が早くなると上限界壓は上昇し、加熱速度をおそくすると上限界壓は低下する傾向がある。長時間に互つて徐々に加熱する様な場合には最早上限界は求

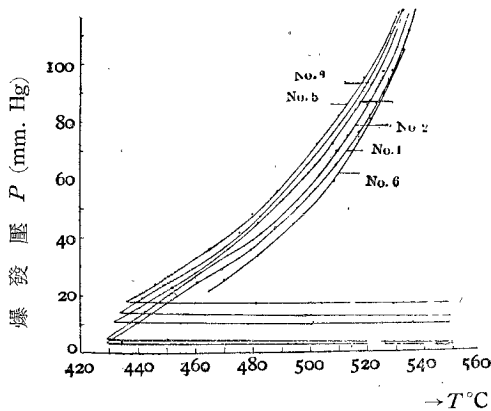


Fig. 1. 反應管 No. 1,  $d=4.02$  cm.; No. 2,  $d=3.15$  cm.; No. 3,  $d=2.65$  cm.; No. 4,  $d=2.07$  cm.; No. 5,  $d=1.73$  cm.; No. 6,  $d=1.30$  cm.

められない。即ち爆發反應は起らなくなるのである。

#### (c) 減 壓 速 度

温度が一定點に達した後減壓して爆發點に至るのであるが、この減壓速度は大體一分間 1 mm の割合に調節した。この速度を大にすれば上限界壓は上り、小にすれば下るのである。

#### (d) 反應管の大きさ

第一表に示した様な種々の大きさの反應管を

用ひ、溫度上昇速度一分間  $1^{\circ}\text{C}$  減壓速度一分間  $1\text{ mm}$  で實驗した結果、第一圖に示した様な限界曲線が得られた。この結果から見ると上限界は反應管の直徑が小さくなるに從て上昇して居る。但し直徑がずつと小さくなつて、 $1.3\text{ cm}$  になると却て上限界は低下して居る。又  $540^{\circ}\text{C}$  以上では、どの容器でも大體同一上限界壓を示す様な傾向がある。然るに下限界の方は、反應管の直徑の増大と共に低下を示して居る。

換言すれば、爆發半島全體としては、反應管が大きくなるに連れて、下の方に下つて來る傾向を示し半島の尖端(爆發臨界點)は低温低壓の方につれて來るのである。

### 實驗 2. 爆發限界に對する金屬の影響

先に述べた Poljakow<sup>7)</sup> 及び Hinshelwood<sup>5,6)</sup> の研究は、金屬の存在に依て爆發反應が抑制される事を意味するものと解釋される。そこで、爆發限界曲線に對して、金屬線が如何なる影

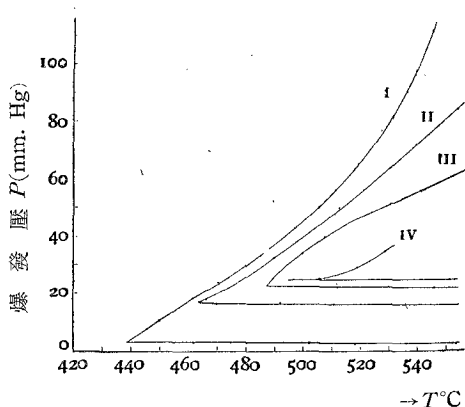


Fig. 2. I, 中空 II, Pt wire (0.2×1 mm.); III, Pt wire (0.2×5 mm.); IV, Pt wire (0.2×10 mm.). (Tube No. 1.)

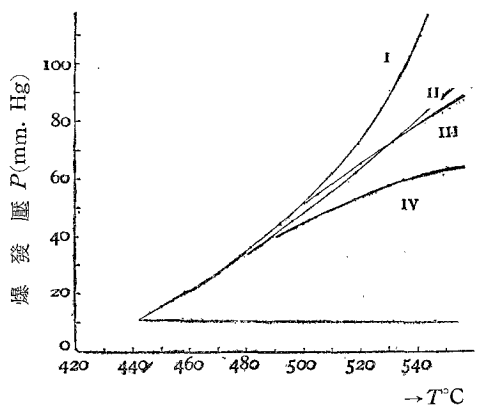


Fig. 3. I, 中空 II, Ag (0.25×5 mm.); III, Ag (0.25×5 mm.); IV, Ag (0.25×60 mm.). (Tube No. 3.)

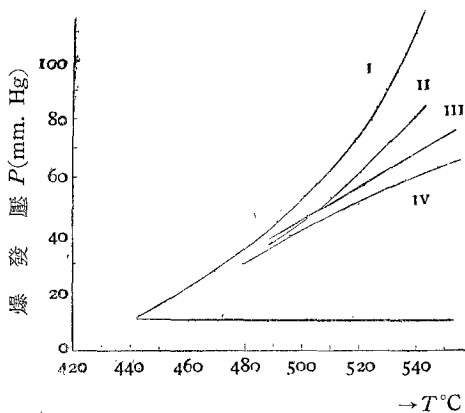


Fig. 4. I, 中空 II, Ni (0.25×5 mm.); III, Ni (0.25×10 mm.); IV, Ni (0.25×50 mm.). (Tube No. 3.)

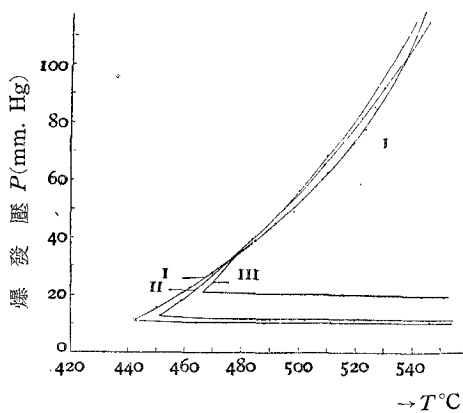


Fig. 5. I, 中空 II, Al rod (2.2×10 mm.); III, Al rod (2.2×30 mm.). Tube No. 3.)

響を與へるかに就て、觀察を行つた。實驗法は前節と全く同様である。種々の金屬線は唯之を磨いた丈で反應管底に横たへたのである。

一般的に云へば、金屬線が存在すると、溫度を上昇するに従て少しく壓力の上昇が認められ或溫度に到達すると明かに壓力が減少し始める。この時、唯溫度を上昇させる丈では爆發は起り得ないで、單に壓力の減少速度が増大する丈であるが、若しこの時括栓を開いて減壓してやると始めて爆發が起るのである。第2圖は斯くして得られた爆發限界曲線であつて用ひた反應管は No. 1. のものである。

白金線の場合には、何も入れない場合に比して上限界壓は低下し、下限界壓は上昇する。又白金線は直徑 0.2 mm のものを用ひたが、その長さを増大するに連れてその効果は大まくなり、長さが 10 mm 以上になると爆發半島は殆ど全く消失して了ふのである。銀、ニツケル及びアルミニウム線に就ては、第三圖、第四圖及び第五圖に示す様な結果になつた。即ち程度の差はあるが金屬線の存在に依て爆發反應が一般に抑制される傾向のある事は Poljakow の指摘する通りである。

要するにこの實驗に依て次の様な事實が確認された事になる。

- (1) 金屬線の存在に依て上限界壓は低下する。
- (2) 金屬線の表面積の増加に連れてその効果は増大する。
- (3) 爆發が起る前に全壓が減少し始める。
- (4) 銀及びニツケル線は實驗を繰返す毎に光澤を失ひそれと同時に、上述の効果も減少する。
- (5) 白金の効果は最大でアルミニウムが最小である。

(3)に示す事實は明かにこれらの金屬表面に依る觸媒反應の起つて居る事を暗示するものと思はれる。之を換言すればこの爆發反應は金屬の觸媒反應に依て發生した水蒸氣を含んだ系に屬するものであると云ふ事になる。従て上限界壓に對する効果も、Poljakow 等の云ふ様に金屬自身の直接作用であると云ふよりは、寧ろ金屬に依て發生せしめられた水蒸氣の二次的影響であるとも考へられる。

そこで、次に水蒸氣丈の影響をしらべて見たのである。

### 實驗 3. 水蒸氣の影響

酸素水素混合體に豫め水蒸氣を混入した場合限界曲線が如何に影響されるかを觀察した。實驗法は全く前と同様である。そして第六圖に示す様な結果になつた。即ち、水蒸氣の存在に依て明かに上限界壓は低下し下限界壓は上昇を示した。従て上に述べた金屬線の影響は、恐らく

水蒸氣に起因するものと考へてもよいと思はれる。但し金屬の効果が低壓低温部分で小さくなつて居るのは、それらの點に到る時間から考へて發生した水分の量が少い爲であると考へられる。水蒸氣の抑制作用は、それを混入する順序に依つても多少違ふ様である。例へば、水蒸氣を最初に入れる酸素水素を後から入れると水蒸氣を豫め混入した酸素水素を入れた時に比し、その抑制作用は一層著しいのである、茲にも、この現象が單に氣相條件のみでは規定されない事が暗示されて居る。

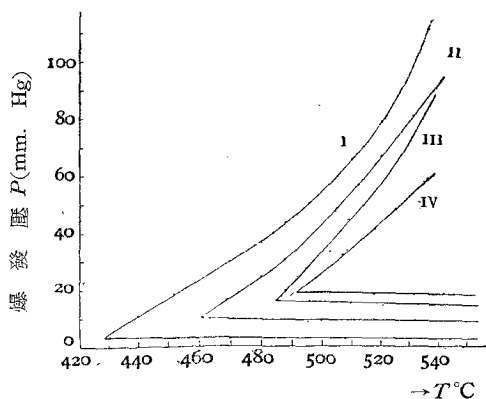


Fig. 6. I, 水蒸氣なし II, 1mm. Hg. H<sub>2</sub>O; III, 2 mm. Hg. H<sub>2</sub>O; IV, 4 mm. Hg. H<sub>2</sub>O. (Tube No. 1.)

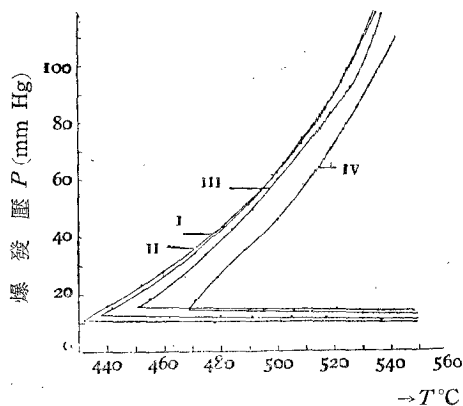


Fig. 7. I, 無鹽 II, NaCl; III, KCl; IV, Li Cl. (Tube, No. 3.)

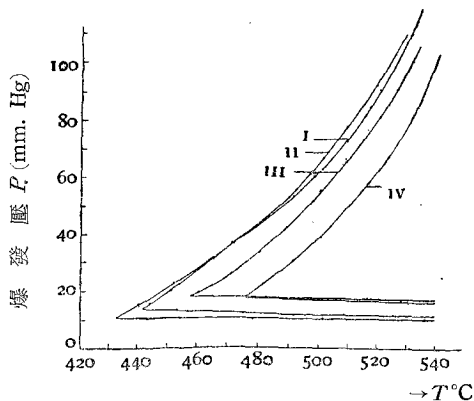


Fig. 8. I, 無鹽 II, BaCl<sub>2</sub>; III, CaCl<sub>2</sub>; IV, AlCl<sub>3</sub>. (Tube No. 3.)

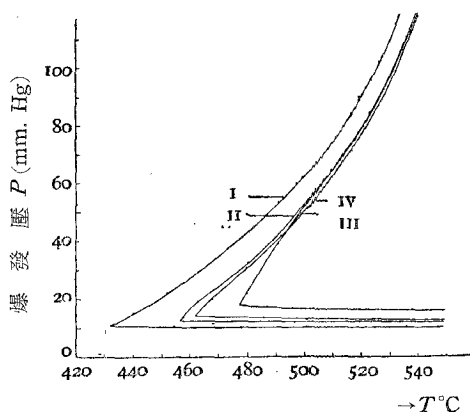


Fig. 9. I, 無鹽 II, KBr; III, Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>; IV, NaBr. (Tube No. 3.)

水蒸氣の量が 5 mm 以上になると最早、爆發反應は完全に抑制されて、緩慢な壓力減少が繼續するのが認められる。

#### 實驗 4. 種々の鹽類の影響

Pease<sup>11)</sup> の報告に依れば酸素水素混合體を一氣壓で 520~550°C に加熱されたパイレックス管に通す時に認められる水や過酸化水素の生成速度は、パイレックス管の内壁の前處理に依つて著しく影響されるのである。

即ち反應管を豫め稀薄な鹽化カリ溶液で洗

滌しておく、過酸化水素の生成量は著しく減少し、又爆發溫度は單に硝酸及び水で洗つた時に比してずつと高くなるのである。この事實は酸素水素の表面反應を抑制する目的で Alyea<sup>12)</sup> や Oldenberg<sup>13)</sup> に依て採用された所である。これは鹽類が爆發限界に影響を及ぼす事を暗示するものであるから、尙その外の鹽類に就てもこの様な効果があるかどうかをしらべて見たのである。

1) 鹽類蒸氣の影響

反應管にとりつけた側管に種々の鹽類を入れて、反應氣體と同じ溫度に加熱して爆發限界曲線を求めて見た。その結果は夫々第七、第八及び第九圖に示した様なものとなつた。

比較の爲に 500°C に於ける上限界壓の低下の割合を示すと第二表の如くなる。

第二表

Salts	LiCl	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	NaBr	KBr	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
上限界壓の低下 (m.m.)	18	0	5	11	-5	28	15	12	12

第三表

	NaCl (Fig. 10)			KCl (Fig. 11)			BaCl <sub>2</sub> (Fig. 12)		
	$\frac{1}{100}$ M	$\frac{1}{10}$ M	1 M	$\frac{1}{100}$ M	$\frac{1}{10}$ M	1 M	$\frac{1}{100}$ M	$\frac{1}{10}$ M	1 M
上限界壓の低下 (m.m.)	14	19	25	26	23	28	22	20	23

第四表

	CaCl <sub>2</sub> (Fig. 13)			KI	LiCl	NiCl <sub>2</sub> (Fig. 10)
	$\frac{1}{100}$ M	$\frac{1}{10}$ M	1 M	$\frac{1}{1000}$ M	$\frac{1}{10}$ M	$\frac{1}{100}$ M
上限界壓の低下 (m.m.)	24	27	31	26	27	50 (50°C)

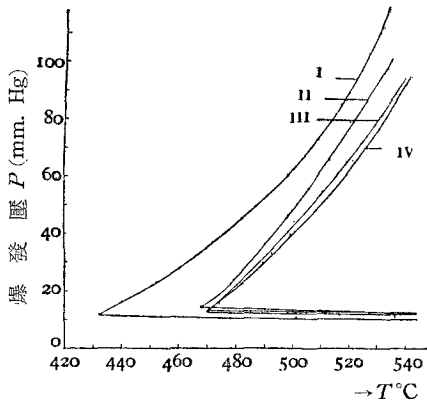


Fig. 10. I, 表面處理なし II,  $\frac{1}{100}$  M NaCl solution; III,  $\frac{1}{10}$  M NaCl solution; IV, 1M NaCl solution.

但し標準限界曲線には第一圖の曲線 No. 1. をとつたが、嚴密に云へば毎回の標準曲線自身に多少變動が認められるのである。

沃度カリ、鹽化コバルト及び鹽化ニツケルの場合には爆發反應は完全に抑制されて従て限界曲線は求める事が出来なかつた。又鹽化ニツケルの場合には白金線の存在する時の様に、300°C 以上になると壓力減少が認められた。

2) 鹽類稀薄溶液に依る表面處理

種々の鹽類の稀薄溶液で反應管を洗滌した後夫

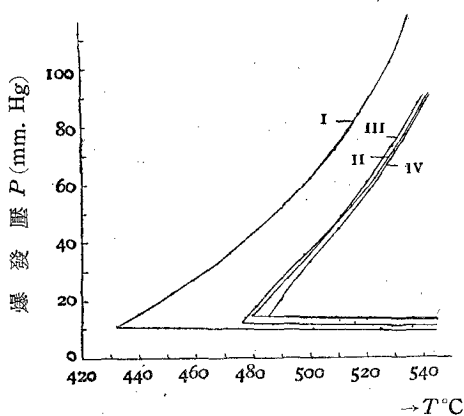


Fig. 11. I, 表面處理なし Curve II,  $\frac{1}{100}$ -M KCl solution; Curve III,  $\frac{1}{10}$ -M KCl solution; Curve IV, 1M KCl solution;

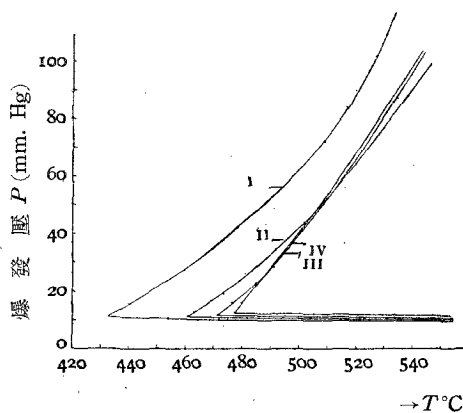


Fig. 12. I, 表面處理なし II,  $\frac{1}{100}$ -M  $\text{BaCl}_2$  solution; III,  $\frac{1}{10}$ -M  $\text{BaCl}_2$  solution; IV, 1M  $\text{BaCl}_2$  solution.

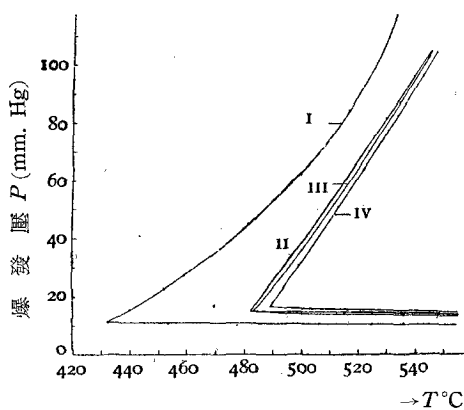


Fig. 13. I, 表面處理なし II,  $\frac{1}{100}$ -M  $\text{CaCl}_2$  solution; III,  $\frac{1}{10}$ -M  $\text{CaCl}_2$  solution; IV 1M  $\text{CaCl}_2$  solution.

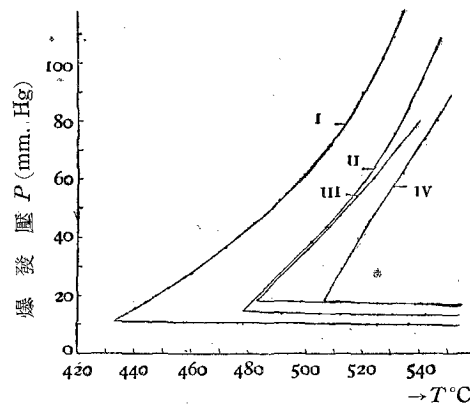


Fig. 14. I, 表面處理なし II,  $\frac{1}{1000}$ -M KI solution; III,  $\frac{1}{10}$ -M LiCl solution; IV,  $\frac{1}{100}$ -M  $\text{NiCl}_2$  solution. (Tube No. 3)

々に就て限界曲線を求めた。その結果は第10, 第11, 第12, 第13, 及び第14圖に示した様である。第三表及び第四表は  $500^\circ\text{C}$  に於ける上限界壓の低下の割合を比較したものである。これらの結果に依れば、この表面處理の方が蒸氣の場合より一般に影響が大きい様である。濃度の影響は  $\frac{1}{100}$ -M以上では比較的小さい、鹽化ニッケル及び沃度カリに於ては  $\frac{1}{10}$ -M以上の場合には爆發が完全に抑制されて了ふ。

考 察

先にも述べた様に、從來の説に依れば爆發上限界壓は氣體の組成、壓力及び溫度に依て規定



されるものと考へられて來たのであるが、上述の實驗結果に依れば、その他の實驗條件も上限界壓に著しく影響を與へる事がわかる。各々の場合に就て簡単に考察して見る。

### 實驗（1）

1) 反應管を實驗前に豫め高温度でよく排氣して置いた場合と然らざる場合とでは上限界壓が著しく違ふと云ふ事は、反應管内壁表面の状態と爆發反應との内に密切な關係がある事を示すものと思はれる。前處理が不完全な場合には表面に残留する何か——恐らく水蒸氣——が爆發反應を抑制するのであらうと考へられる。

2) 加熱速度に依て上限界壓が著しく左右されると云ふ事は、反應氣體が高温度に保たれる時間の長短が問題になると云ふ事を意味するものであつて、その時間中には硝子表面で徐々に觸媒反應が起り得る可能性がある。

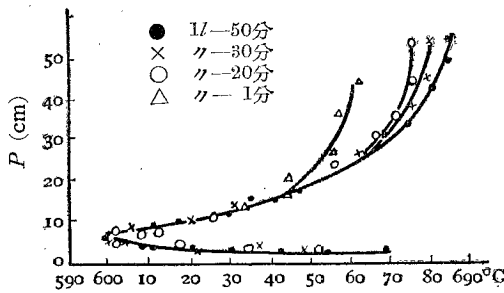


Fig. 15. 爆發限界壓に對する流速の影響  
(Semenoff-Sagulin-Kowalsky & Kopp.)

加熱速度を小にした場合に壓力の減少を認める程強い表面反應は起らないにしても、多少の表面反應は起つて居る筈であつて、結果として前處理不完全の場合と同様な條件が成立して居る事と推定される。従てこの加熱時間が充分長ければ表面反應で出來た水蒸氣の爲に爆發反應が抑制され得るわけである。

3) 減壓速度の影響には二つの考へ方がある。一つは上述の場合と同じく加熱時間の延長の爲に二次的に發生する水蒸氣が影響する場合であるが、今一つは減壓操作の爲に起る氣相の攪拌の影響があり得ると云ふ事である。即ち減壓操作は流動法に依て實驗する場合に類似の効果を與へ得るものと考へられる。實際 Semenoff<sup>(4)</sup>等の實驗に依ると流動法に依て爆發限界を求めると流動速度が大きいか程、爆發區域が廣くなり、従て上限界壓が上る傾向を示して居る。(第15圖)。この理由に就ては何等説明が與へられて居ないが、流動法も、減壓法も一種の洗滌効果を伴ふのであるから表面反應を促進する事にもなるわけである。

4) Hinshelwood等は、彼等の實驗結果を根據として、反應管の大きさは上限界壓と關係がないと主張するのであるが、本實驗に依れば反應管の大きさに依て限界曲線が相當變る事が認められる。

この實驗結果の不一致の理由は明瞭ではないが、上述の攪拌効果が大きさに依て異なるのではないかと考へられる。何れにしても、爆發反應を單なる氣相均一反應であると考へては、上述の(1),(2),(3)及び(4)に述べた事實は説明が困難であると思はれる。

### 實 驗 (2) (3)

實驗 2. に於ては、種々の金屬の存在に依て爆發反應が抑制される事を見たのである。これは既に白金に就て Poljakow が認めた事實と一致するものではあるが、彼は、この金屬の抑制作用を活性分子が金屬表面に衝突して活性を失ふ爲であると推定して居る。又 Hinshelwood も銀の 容器の中で爆發半島の求められない理由を Poljakow と同様な假定で説明して居る。Lewis 及び von Elbe<sup>45)</sup> はこの銀の抑制作用は、銀或はその化合物の蒸氣が氣相中で連鎖反應の進行を阻止する爲であると云ふ假説を提出し、最近酸素中で銀を加熱する時に黄色の揮發性物質の生成する事を實驗的に證明して居るが、この時、銀その他の金屬の觸媒作用で生成された水蒸氣が相當量共存して居る事を忘れてはならない。而も實驗 3 に示した様にこの共存水蒸氣は明かに爆發反應を抑制する性質があるのであるから、この場合、爆發反應は金屬や金屬蒸氣自身で抑制されたと考へるよりも、寧ろ、二次的に發主した水蒸氣の爲に抑制されたと考へる方が妥當ではないかと考へられる。

### 實 驗 (4)

實驗 4. に於て觀察された鹽類の抑制作用は鹽化ニツケルの場合を除いて、金屬の効果とは全く異なるものである。鹽類の場合には、抑制作用の最も大きい場合でも全壓の減少を示さないのである。即ち鹽類の觸媒作用は金屬に比して遙に小さいものと思はれる。従てこの場合の抑制作用は水蒸氣に歸するわけにはゆかない。

然るに Pease の實驗<sup>46)</sup>に依れば鹽類は硝子の表面反應を抑制するとされて居る。

鹽化ニツケルの場合には、全壓の減少が明かに認められるのであるから、金屬の場合と同様に鹽の觸媒作用が起つて斯くして出來た水蒸氣が抑制作用をして居るものと思はれる。然し、鹽化ニツケルや沃度カリの抑制作用が鹽自身に依て行はれて居るのか又はその分解生成物に依るものかは不明である。又、水蒸氣や鹽類に依る抑制作用が果して氣相中で行はれて居るものか又は器壁表面上で行はれて居るものと云ふ事も明かではない。併し乍ら、表面處理の影響が大きい所から考へると上述の抑制作用は表面に於て行はれる居るのではないかと思はれる。若しそうとすれば上限界壓附近で起る爆發反應は今迄考へられて來た様に氣相中で進行する均一系の反應ではなくて少く共その一部には表面現象が含まれて居ると云ふ事になる。この問題に就ては又別の機會に考察するつもりである。

### 總 括

- 1) 酸素水素混合體の爆發上限界壓は、(i)反應管の前處理 (ii)溫度上昇速度減壓 (iii)減

壓速度 (iv) 反應管の太さ等の如き實驗條件に依て著しい影響を受ける事を認めた。

2) 種々の金屬線鹽類及び水蒸氣の爆發限界に對する影響を觀察し、夫々特殊な爆發抑制作用のある事を認めた。

3) 金屬の爆發抑制作用は、その金屬の觸媒作用に依て生じた水蒸氣の作用であると推論した。

4) 鹽類の抑制作用は反應管の表面で行はれて居る事を推論した。

本實驗を行ふに當り、御懇篤なる指導と鞭達とを賜つた堀場教授に厚き感謝の意を表する。

尙本實驗は文部省科學研究費及び昭和報公會獎學資金の補助を受けたものである。茲に附記して感謝する次第である。

(京都帝國大學化學研究所堀場研究室

昭和16年8月15日)

## 文 獻

- 1) 物化進歩 **15**, 42 (昭16)より再録
- 2) Hinshelwood and Williamson, "*The Reaction between Hydrogen and Oxygen.*" Oxford (1934).
- 3) Semehoff, "*Chemical Kinetics and Chain Reactions.*" Oxford (1935).
- 4) Thompson and Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **122**, 610 (1929).
- 5) Garstang and Hinshelwood, *ibid.*, **130**, 640 (1930).
- 6) Hinshelwood, Moelwyn-Hughes and Rolfe, *ibid.*, **139**, 521 (1931).
- 7) Poljakow and Neumark, *Acta Physicochim.*, **9**, 163 (1938).
- 8) Haber and Alyea, *Z. physik. Chem.*, **B 10**, 193 (1930); Alyea, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1324 (1931).
- 9) Hinshelwood, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 184 (1932).
- 10) Semenov, *ibid.*, **29**, 606 (1933); Lavrov and Bestchastny, *Acta Physicochim.*, **1**, 975 (1935).
- 11) Pease, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 5106 (1936).
- 12) Alyea, *ibid.*, **55**, 3227 (1933).
- 13) Oldenberg and Sommers, *J. Chem. Phys.*, **8**, 468 (1940); **9**, 115 (1941).
- 14) Sagulin, Kowalsky, Kopp and Semenov, *Z. physik. Chem.*, **B, 6**, 307 (1930).
- 15) B. Lewis and G. von Elbe, "*Combustion. Flame and Explosions of Gases*" Cambridge (1938); H. Heiple and B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, **9**, 120 (1941).