

- GEESINK, A., H. DE JONG and F. J. NIEUWENHUYZEN: "Experimental catatonia, produced by auto-intoxication. II. Experimental catatonia after ligation of the Arteria hepatica propria". (Communicated by Prof. B. BROUWER). (With one plate), p. 700.
- MEYLING, H. A.: "The glomus caroticum and the sinus caroticus of the horse". (Communicated by Prof. J. BOEKE), p. 707.

**Physics.** — *Onderzoek van transformatorolie.* Door L. S. ORNSTEIN, C. JANSSEN CZN., D. TH. J. TER HORST, C. KRIJGSMAN en G. H. FREDERIK.

(Communicated at the meeting of April 25, 1936).

Eenige jaren geleden werd ons door het Studiefonds der Electrotechniek (thans Stichting Fonds voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek ter bevordering van volkswelvaart) het probleem voorgelegd, kenmerken voor de keuring van transformatorolie op te sporen. De olie in transformatoren veroudert, daarbij ontstaat het voor de circulatie der olie in den transformator zoo hinderlijke drab en zuur. De eisch, die wij ons te stellen hadden, was door betrekkelijke kort durende proeven na te gaan, welke processen zich in den transformator gedurende den langen tijd, dat de olie er in verblijft, afspelen.

De meeste oliën, die in transformatoren gebruikt worden, vertoonen een betrekkelijk groot geleidingsvermogen, welk geleidingsvermogen bij het gebruik in den transformator blijkt te stijgen. Daar nu tengevolge van de ontwikkelde JOULE'sche warmte de temperatuur der transformatoren betrekkelijk hoog is ( $\pm 70^\circ$ ) en de olie in den transformator met zuurstof in contact is, zoodat er steeds zuurstof in de olie opgelost is, lag het voor de hand, te onderstellen, dat het verouderen der transformatorolie aan oxydatie moest worden toegeschreven. Een onderzoek naar keurkenmerken moest zich dientengevolge met de oxydatieprocessen in de olie bezighouden. Teneinde nu in korter tijd onderzoekingen te kunnen doen, werd gebruik gemaakt van de eigenschap van metalen katalytisch de oxydatie te versnellen — als katalysator werd koper gebruikt, dat sterk werkt en bovendien in den transformator aanwezig is. Deze katalyse is een homogene en dus zeker reproduceerbaar. Parallel aan de oxydatieproeven, waarover wij zoo aanstonds nader spreken zullen, werd een proef ingezet om aan te toonen, dat de schadelijke verouderende werking inderdaad aan zuurstof moet worden toegeschreven. Daartoe werden eenige hoeveelheden olie met stikstof in een glazen vat gesmolten en gedurende een jaar op een temperatuur van  $100^\circ$  gehouden, er bleek niet de minste verandering op te treden, waarmede dus vaststaat, dat het verouderen der olie werkelijk aan zuurstof moet worden toegeschreven. Een methode om betrekkelijk slechte oliën in transformatoren te gebruiken en in elk geval alle bezwaren van drab etc. te vermijden, zou door het gebruik van afgesloten transformatoren verkregen kunnen worden. Men moet zich dus voorstellen, dat de veroudering der olie een oxydatie in trappen is, de koolwaterstoffen waar-

uit de olie bestaat, reageeren met zuurstof tot een oxydatieproduct I, dit oxydatieproduct I reageert verder met zuurstof tot een oxydatieproduct II en zoo gaat het voort tot de eindproducten, zuren en drab.

De verouderingsproeven worden gedaan door de olie met zuurstof onder druk te verhitten tot een temperatuur van de orde als die in den transformator voorkomt. De oxydeerbaarheid van de olie wordt onderzocht als functie van den tijd door telkens monsters te nemen, deze met zuurstof te verzadigen en onder gelijkmatig stijgen van de reactie-temperatuur de zuurstofopname in de olie te bepalen.

Indien men met een monomoleculaire reactie te doen heeft, kan de reactieconstante  $K$  gemakkelijk bepaald worden uit de betrekking

$$K t = \lg \frac{A}{A-x}$$

waarin  $t$  de tijd,  $A$  de hoeveelheid zuurstof op den tijd nul,  $A-x$ , die op den tijd  $t$  voorstelt.

Er is aangetoond, dat de reactie als monomolekulaair opgevat kan worden, daardoor kan bij de beschreven wijze van de te verrichten proeven, de reactieconstante  $K$  als functie van de temperatuur bepaald worden. (fig. 1).

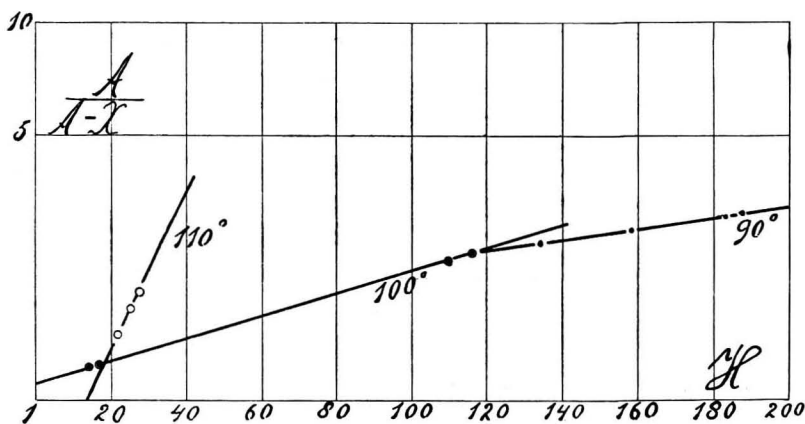


Fig. 1.

Kent men nu de reactieconstante  $K$  zoo levert de vergelijking van VAN 'T HOFF-ARRHENIUS de activeeringsenergie  $\varphi$ , dan geldt n.l.

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{\varphi}{RT^2}$$

waarin  $R$  de gasconstante en  $T$  de absolute temperatuur is. Zet men  $\lg K$  uit tegen  $\frac{1}{T}$  zoo moet men (als de vergelijking geldt) een rechte lijn verkrijgen. Bij alle proeven bleek dit zeer nauwkeurig het geval te zijn. Althans zoolang de temperatuur beneden  $115^\circ$  blijft, die een voor de olie karakteristieke temperatuur blijkt te zijn. Boven deze temperatuur vertoont de kromme een ander verloop, hetgeen op een verandering der reactie wijst.

(fig. 2). Voorschriften, die veroudering bij een hogere temperatuur aangaan, zijn ondeugdelijk, daar zij andere processen dan in den transformator

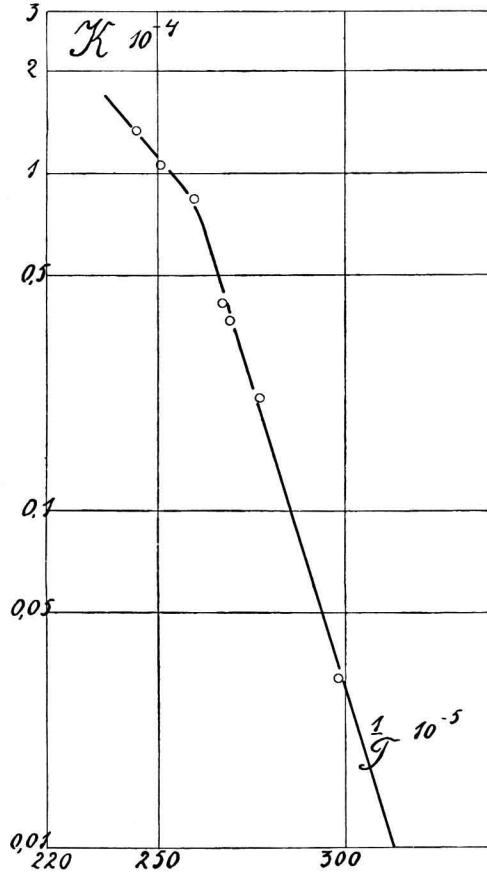


Fig. 2.

gebeuren als criterium nemen. Blijkbaar kan dus de reactieconstante voorgesteld worden door de vergelijking

$$\lg K = \lg C - \frac{\varphi}{RT}.$$

Daarmede treden twee voor den aard der olie zeer belangrijke constanten op den voorgrond nl.  $C$  en de activeeringsenergie  $\varphi$ . Hoe kleiner  $C$  en hoe grooter  $\varphi$  hoe langzamer de olie oxydeert.

De constanten  $C$  en  $\varphi$  kunnen nu in verschillende stadia der veroudering bepaald worden. Bij onze proeven is steeds na ongeveer 100, 400, 700, 1400 uren<sup>1)</sup> een verouderd monster genomen en voor dit monster is op de aangegeven wijze  $\log K$  als functie  $\frac{1}{T}$  uitgezet. Daarbij deed zich een

<sup>1)</sup> Later werd onder hoogen  $O_2$  druk gewerkt en kon korter verouderd worden.

opvallend en blijkbaar zeer gewichtig verschijnsel voor. De rechte lijnen, die voor een zelfde olie in verschillende toestanden van veroudering  $\log K$  als functie van  $\frac{1}{T}$  voorstellen, snijden elkaar in één punt, d.w.z. er bestaat een bepaalde karakteristieke  $\frac{1}{T}$  d.w.z.  $T_s$  voor de olie. (fig. 3). Dat deze temperatuur een fundamentele betekenis voor het technisch gebruik van de olie heeft, kan men zien, als men bedenkt, dat bij een temperatuur,

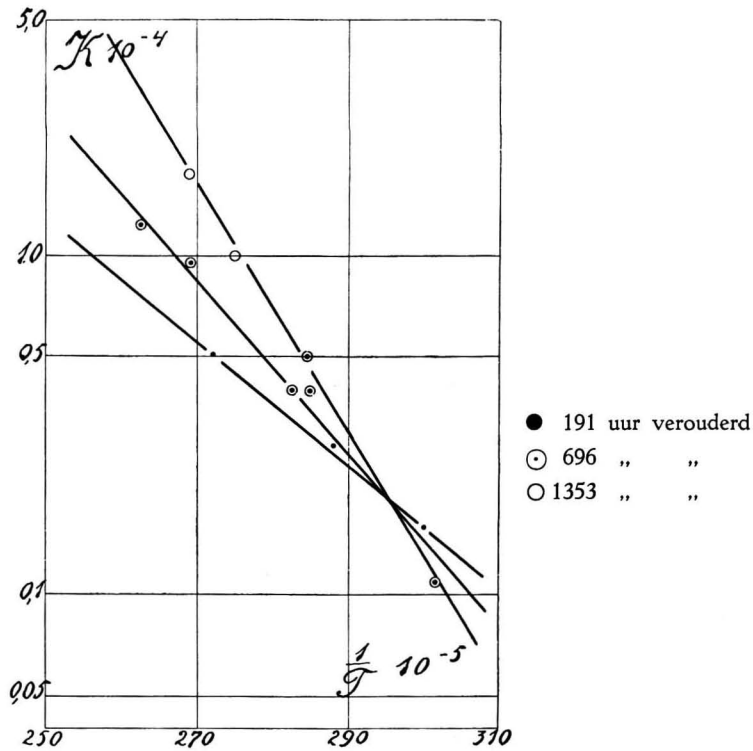


Fig. 3.

die boven de snijpuntstemperatuur gelegen is, bij de veroudering der reactieconstanten stijgen, terwijl zij voor een temperatuur beneden de snijpuntstemperatuur gelegen daarentegen afnemen. Hieruit volgt:

*In een transformator mag alleen een zulke olie gebruikt worden, waarvoor de snijpuntstemperatuur hooger is dan de temperatuur, waarop de olie in bedrijf komt, terwijl tevens de reactieconstante klein moet zijn.*

Uit de proeven kan het verloop der activeeringsenergie gedurende de veroudering bepaald worden. Het blijkt, dat twee gevallen optreden, in het eene stijgt de activeeringsenergie geleidelijk en eindigt met constant te worden (fig. 4); zij kan door een formule

$$\beta t = \log \frac{\varphi_{\infty} - \varphi_0}{\varphi_{\infty} - \varphi}$$

worden voorgesteld, waarin  $\varphi_{\infty}$  de na zeer langen tijd bereikte activeerings-energie en  $\beta$  een voor de olie karakteristieke constante is. Bij een tweede type oliën daalt aanvankelijk de activeeringsenergie, gaat dan door een minimum heen en krijgt tenslotte het zelfde verloop als bij het eerste type (fig. 6). De constante  $C$  kan — tengevolge van het feit, dat zich een snijpunt vertoont op analoge wijze uitgedrukt worden, waarbij slechts  $\log C$  in plaats van de  $\varphi$  te stellen is.

Stelt men zich op het standpunt, dat de veroudering der olie door een

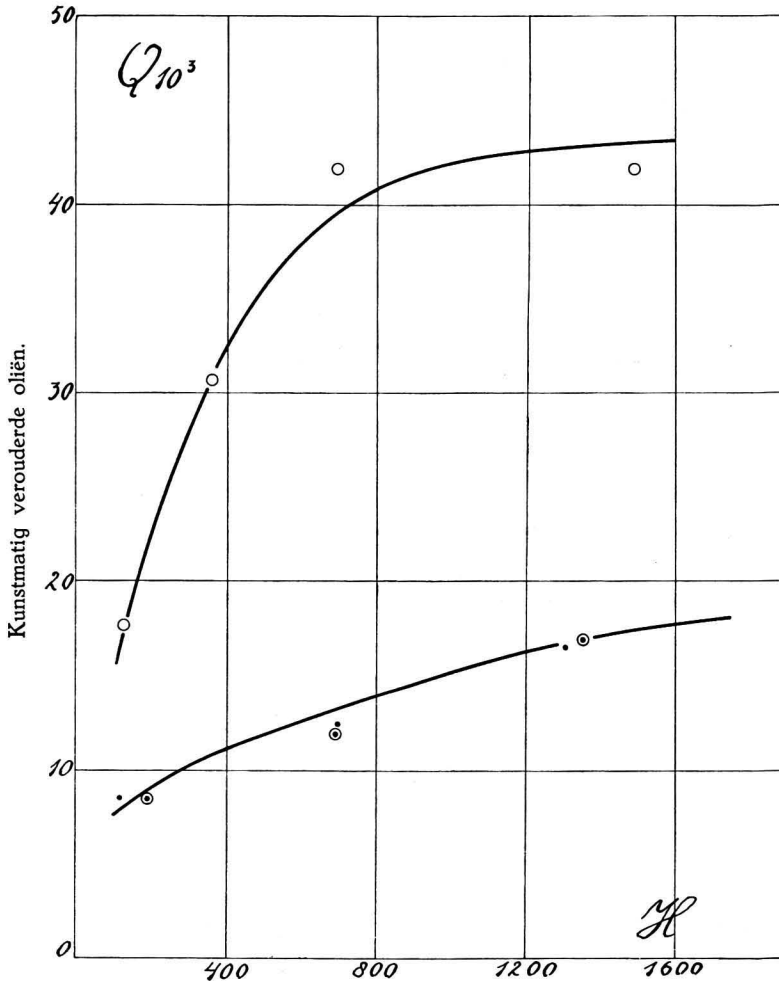


Fig. 4.

keten achtereenvolgende oxydatiereacties tot stand komt, zoo kan men op deze basis mathematisch het bestaan van een snijpunt en de voor  $\varphi$  en  $C$  experimenteel gevonden relaties afleiden voor een niet te langen duur der veroudering. De conclusie is dus wel gewettigd, dat de verandering der activeeringsenergie op deze wijze begrepen moet worden — te meer daar door menging van monsters van verschillenden verouderingsduur een olie

ontstaat, waarvan de activeeringsenergie percentisch opgebouwd is uit die der componenten, hetgeen niet het geval kan zijn, als de verandering der activeeringsenergie aan autokatalyse ware toe te schrijven.

Bijzonder gewichtig is het nu de resultaten der kunstmatig (versneld)

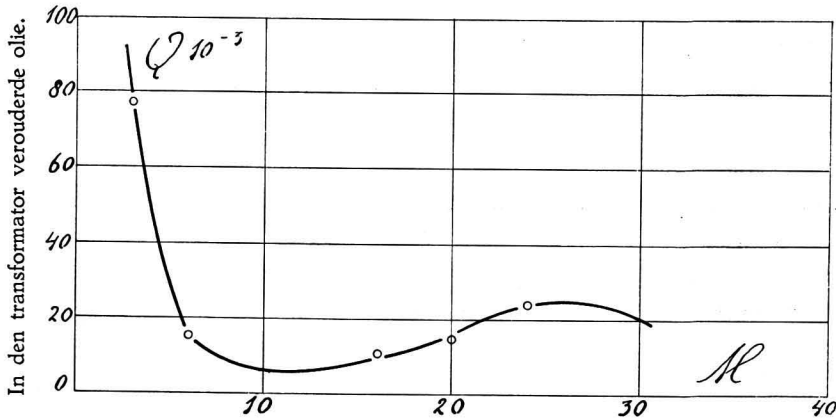


Fig. 5.

verouderde oliën met de in den transformator verouderde te vergelijken. (fig. 5 en 6). Dit was mogelijk, doordat de A. S. E. A. op verzoek van de commissie voor Transformatorolie van het Congrès des Grands Réseaux Electriques dezelfde olie voor en na bepaalde tijden in den transformator gebruikt te zijn, aan verschillende onderzoekers zond.

Vergelijking der activeeringsenergie voor de kunstmatig en technisch

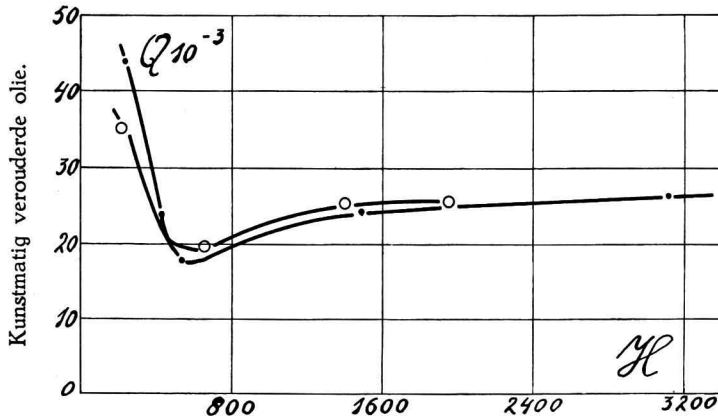


Fig. 6.

verouderde oliën toonde een geheel analoog verloop, alleen bleek de tijdschaal voor beide gevallen, gelijk te verwachten is, belangrijk te verschillen.

Hieruit volgt, dat de verrichte oxydatiemetingen een belangrijk kenmerk voor de beoordeeling van het gedrag van olie in de praktijk kunnen leveren.

Om nu onze voorstelling omtrent de oxydatie van olie nader te bevestigen, is nog een andere methode gebruikt. Indien een olie geoxydeerd

wordt, zullen in de koolwaterstoffen *OH* groepen optreden en zal dus de aanvankelijk dipoolvrije olie molekulen met dipoolmoment gaan vertoonen. Het dipoolmoment der olie kan bepaald worden door haar dielectrische constante als functie van de temperatuur te meten en dan door toepassing van de formule van DEBYE het dipoolmoment te bepalen. Dit is op de gebruikelijke wijze geschied. Het verkregen resultaat is geheel in overeenstemming met de verwachting. (Fig. 7.) Bij de proeven bleek het dipoolmoment der verouderde olie grootter te worden, ging dan door een

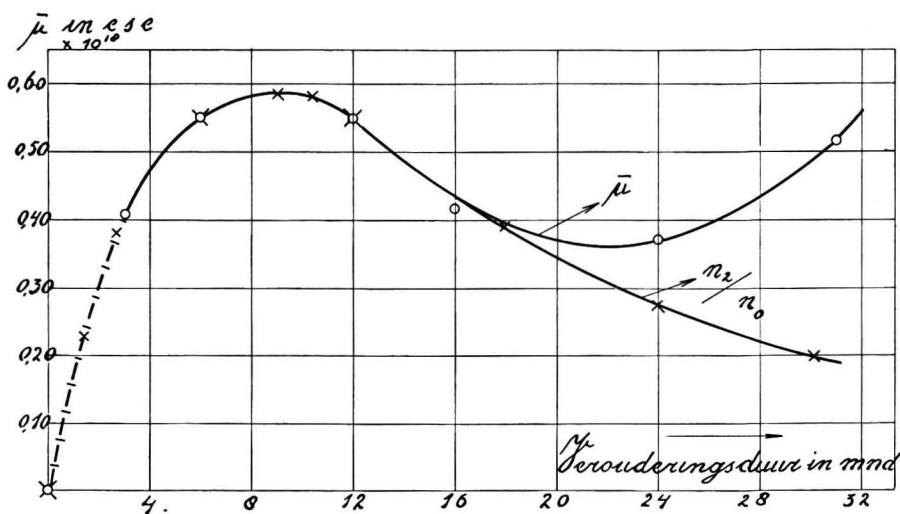


Fig. 7.

maximum, bereikte een minimum en steeg dan weer. Dit is te doorzien op de basis van de beschouwing der successieve reacties. Aanvankelijk toch wordt een stof met dipoolmoment gevormd, waarvan bij haar verdere oxydatie het dipoolmoment kleiner wordt. Wij zijn thans bezig de resultaten van het chemisch en fysisch onderzoek der transformatorolie te vergelijken en mogen verwachten, dat daardoor het inzicht in den aard der processen, die in den transformator plaats vinden verhoogd kan worden. Het is nog niet uit te maken of de fysiche methode in staat zal blijken te zijn de chemische geheel te vervangen.

## SUMMARY.

### Investigation of transformer oil.

It has been shown that the forming of sludge and acids in oil is caused by oxidation. A method has been developed in order to measure the velocity of oxidation of the oil. The process of oxidation is monomolecular, the velocity can be represented by the formula of VAN 'T HOFF-ARRHENIUS.

As characteristic constants for the oil the energy of activation has been determined. The change of this activation energy for oils, which have been altered in transformers and in the laboratory, shows the particularly feature, that the curves which represent the activation constant as a function of the inverse temperature of reaction are straight lines showing single point of intersection. The temperature of this point of intersection is of utmost importance for the use of the oil in the transformer. The theorem holds that the oil in the transformer ought not to come above this intersection temperature.

Theoretical explanation of the phenomena found in the oxidation process can be given assuming that it consists of a chain of reactions. Measuring the dipole moment as a function of the alteration we could show that indeed dipoles are formed by oxidation.

---

**Physics.** — *Measurements of the latent heat of tin in passing from the supraconductive to the non-supraconductive state.* — By W. H. KEESOM and P. H. VAN LAER. (Abstract of Communication No. 242a from the Kamerlingh Onnes Laboratory at Leiden).

(Communicated at the meeting of April 25, 1936).

As a continuation of former calorimetric experiments on supraconductors, we made some measurements of the latent heat of tin connected with the transition from the supraconductive to the normal state, a constant external magnetic field being applied.

To be able to calculate the magnetic properties of the body, we used a block which had the shape of a rotation-ellipsoid, axis of rotation 17,5 cm, short axis 3,5 cm.

Measurements were made in an external field of 50, 100 and 140 gauss, applied after the tin block had been cooled below the transition point in a zero magnetic field. The latent heat, as determined from these experiments, agreed very well with the value which, in the supposition that the transition would be a reversible one, was derived from thermodynamical considerations.

So it was concluded that in the transition, if performed in this way, no irreversible heat process takes place.

The temperature range of the transition for the different series was only about 0.02 degree larger than was calculated in connection with the form of the block. The transition temperature in all cases is a few hundredths of a degree higher than it should be according to the threshold value curve for restoring resistance in monocrystalline tin wires. Both facts may perhaps be accounted for by the polycrystalline structure of the block.