

ROYAUME DE BELGIQUE  
Ministère des Colonies



KONINKRIJK BELGIË  
Ministerie van Koloniën

# BULLETIN AGRICOLE DU CONGO BELGE

## LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT

VOOR

## BELGISCH - CONGO

VOL. XLIII N° 4



Photo P. Staner.

Tobac de 1 mois.  
Mwadi Kayembe, Cobelkat, décembre 1948.

## BULLETIN D'INFORMATION DE L'INEAC

## INFORMATIEBULLETIN VAN HET NILCO

VOL. 1 N° 4

DECEMBRE 1952  
DECEMBER 1952

# Bulletin Agricole du Congo belge

## Landbouwkundig Tijdschrift voor Belgisch-Congo

---

**SOMMAIRE**      Vol. XLIII      N° 4      DÉCEMBRE 1952      INHOUD

---

		Pages/Blz.
<b>Articles originaux - Oorspronkelijke Artikelen</b>		
La qualité du Cacao Congo .....	Uplanco	I à IV
Monographie des groupements Mugabo-Mumoshu en territoire de Kabare .....	G. KEVERS	967
Quelques graines oléagineuses peu connues du Congo belge .....	L. TIHON	979
Acide palmitique .....	G. NEIRINCKX et H. STRUELENS	987
La production au Lomami de Tabacs de cape de cigare .....	R. VAN LEER et J. DORY	999
Protection du bois .....	R. BRENY et Z. STRASZEWSKA	1011
Protection des grumes .....	R. BRENY et Z. STRASZEWSKA	1019
Le bétail suisse de la race brune .....	W. ENGLER	1037
La production de poisson de consommation au Congo belge .....	A. F. DE BONT	1053
Les progrès dans la fabrication et la mise sur le marché de l'alléthrine et son incidence sur les exportations congolaises de pyrèthre .....	—	1069
<b>Documentation officielle - Officiële Documentatie</b> .....		1071
<b>Notes et Actualités - Nota's en Actualiteiten</b> .....		1085
<b>Bibliographie - Boekbespreking</b> .....		1123
<b>Annonces - Advertenties : I - XXIX</b> .....	après/na	1142

---

## Bulletin d'Information de l'INEAC

### Informatiebulletin van het NILCO

---

**SOMMAIRE**      Vol. I      N° 4      DÉCEMBRE 1952      INHOUD

---

Arthur RINGOET (1889-1952) .....	R. GODDING	251
Les pâturages naturels de la région de Nioka .....	A. TATON	253
Les points essentiels de l'amélioration du maïs .....	Y. DEMARET	265
Comment scier les bois du Congo ? .....	R. ANTOINE	279
L'acidification de l'huile de palme par la vapeur d'eau atmosphérique .....	L. THURIAUX	287
Les méthodes et les progrès de la sélection du cotonnier à Bambesa .....	R. DE COENE	289
L'étude de la pourriture des inflorescences de pyrèthre à la Station de Mulungu .....	J. DELHAYE	305
Vingt années d'amélioration de la culture du caféier robusta à Yangambi .....	F. THIRION	321
La prospection des palmeraies congolaises et ses premiers résultats .....	R. VANDERWEYEN	357
<b>Comptes rendus de recherches - Verslag van onderzoeken</b> .....		383
<b>Petites informations - Korte mededelingen</b> .....		393

*cléris detruits.*

ROYAUME DE BELGIQUE  
Ministère des Colonies

KONINKRIJK BELGIË  
Ministerie van Koloniën

Direction de l'Agriculture, des Forêts,  
de l'Élevage et de la Colonisation

Directie van Landbouw, Bossen,  
Veeveelt en Kolonisatie

# Bulletin Agricole du Congo Belge

## Landbouwkundig Tijdschrift

voor Belgisch-Congo

VOL. XLIII

N<sup>o</sup> 4

DÉCEMBRE 1952  
ECEMBER

4 FASCICULES PAR AN  
NUMMERS PER JAAR

15441



Photo P. Staner.

Tabac de 1 mois.

Mwadi Kayembe, Cobelkat, décembre 1948.

RÉDACTION ET ADMINISTRATION  
Place Royale, 7 - Bruxelles

REDACTIE EN ADMINISTRATIE  
Koningsplein, 7 - Brussel



# Acide palmitique

Purification de cet acide et de ses produits  
d'alcoolyse en vue de l'analyse thermique de  
leurs systèmes binaires et ternaires.

PAR

G. NEIRINCKX, ET H. STRUELENS,

Ingénieur Chimiste Agricole. Candidat en Sciences Naturelles.

Laboratoire de Recherches Chimiques du Ministère des Colonies,  
Tervuren.

---

## BUT DE L'ETUDE

M. CHAVANNE <sup>(1)</sup> et M. MERTENS ont étudié, respectivement, l'emploi des produits de l'éthanololyse et de la méthanolyse de l'huile de palme comme combustibles dans les moteurs à explosion. Les produits obtenus, en l'occurrence un mélange d'esters de différents acides gras, avaient un point de solidification trop élevé pour l'usage auquel on les destinait.

La question posée par la Commission des Carburants du Ministère des Colonies, et à laquelle nous avons essayé de répondre, est la suivante : « Existe-t-il une possibilité de faire baisser le point de solidification du palmitate d'éthyle par addition d'un homologue ? ». A cette fin, M. le Professeur TIMMERMANS nous suggéra l'emploi soit du palmitate de méthyle, soit de l'alcool éthylique en mélange avec le palmitate d'éthyle. Nous tenons à signaler que les expériences sur l'abaissement du point de solidification du palmitate d'éthyle furent effectuées dans le laboratoire et avec le matériel de M. TIMMERMANS qui nous fit bénéficier de sa longue expérience dans le domaine des

---

(1) G. CHAVANNE. *Bulletin Agricole du C. B.*, Vol. XXXIII, n° 1, pp. 3-90, 1942.

températures de congélation des corps purs et qui nous guida dans l'interprétation des résultats obtenus. C'est un devoir bien agréable pour nous de remercier vivement Monsieur le Professeur TIMMERMANS pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Bien que n'ayant pas obtenu le résultat escompté, nous signalons que l'étude de ces systèmes binaires et ternaires s'est avérée être très intéressante du point de vue de la loi des phases. Les résultats obtenus par les courbes de congélation des mélanges feront l'objet d'une publication ultérieure.

## HISTORIQUE

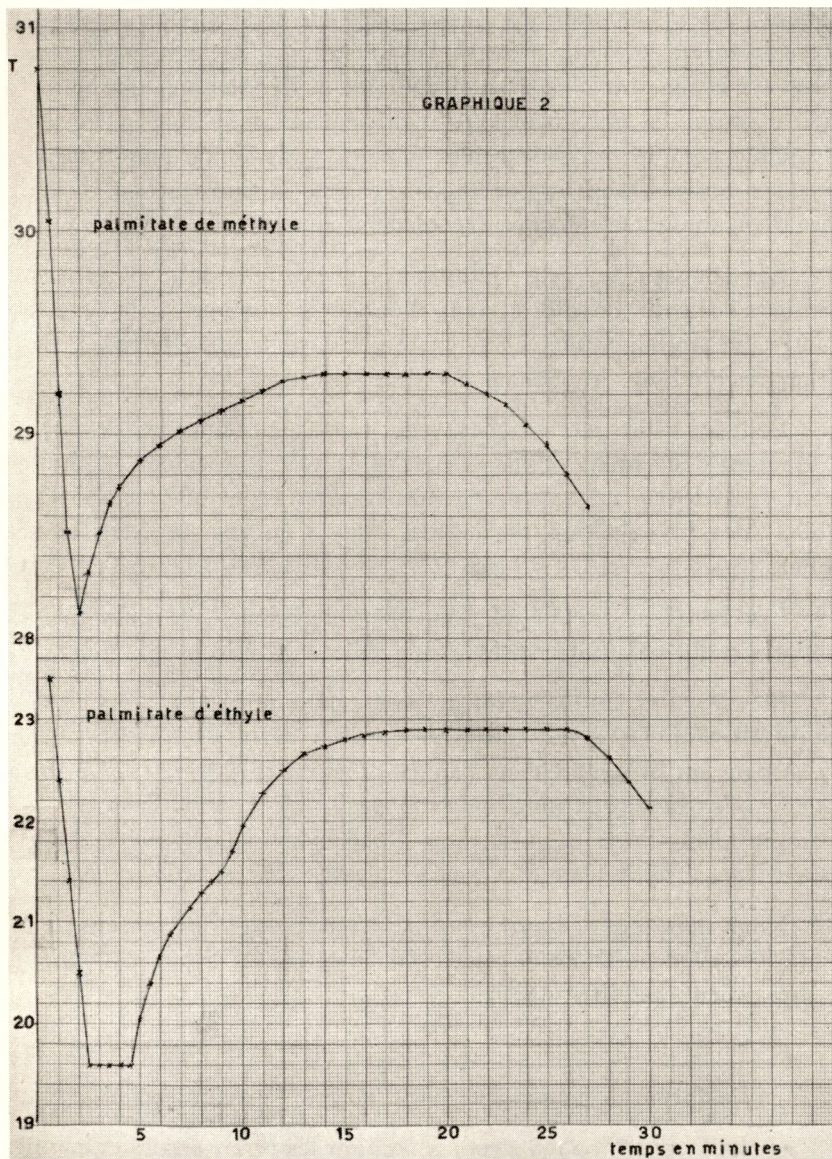
Nombre de propriétés des acides gras et de leurs composés sont tributaires de leur structure cristalline. Ces substances peuvent cristalliser sous une ou plusieurs formes polymorphiques. Elles présentent sous ces différentes formes, des variations importantes de leurs constantes physiques. Nous précisons que des formes polymorphiques sont des phases solides de même composition chimique mais différentes par leurs formes cristallines et leurs constantes physiques. Les phases liquides ou gazeuses obtenues par fusion ou évaporation des phases polymorphiques solides, ont, elles, des propriétés physiques identiques.

Stipulons que, dans le cadre de la loi des phases, chaque forme polymorphique constitue un composant, le nombre de phases solides étant donné par le nombre de formes polymorphiques existantes.

Deux cas de polymorphisme sont connus, l'énantiotropisme, et le monotropisme. Dans le cas de l'énantiotropisme, les courbes des tensions de vapeur des deux formes se coupent en un point nommé *point de transition*. Les deux formes cristallines ayant une stabilité propre, c'est le seul point où elles puissent coexister. A ce point, une addition de chaleur transformera le corps dans sa forme cristalline stable à plus haute température, sans toutefois qu'une augmentation de température soit constatée dans le système aussi longtemps que la première forme subsiste. Dans le monotropisme, les courbes des tensions de vapeur ne se coupent pas et il n'y aura pas de point de transition. Dans les conditions où les deux formes cristallines existent, la première forme sera toujours stable, la deuxième métastable.

Pour l'énantiotropisme, le phénomène est réversible dans l'état solide, tandis que pour le monotropisme le phénomène ne l'est pas.

Les monoesters des acides gras présentent les deux phénomènes : le polymorphisme réversible et le polymorphisme irréversible, tandis que les acides eux-mêmes ne présentent que le monotropisme.



Pour illustrer la question, nous rappellerons brièvement les principaux travaux effectués dans ce domaine. THOMAS MALKIN <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Journ. Chem. Soc. Lond. 1931, p. 2796.

dans une étude des courbes de réchauffement et de refroidissement des esters méthyliques et éthyliques des acides gras supérieurs, fait remarquer que les esters éthyliques possèdent deux formes cristallines bien distinctes : la première,  $\alpha$ , transparente, obtenue en refroidissant l'ester liquide, est métastable et se transforme en une seconde forme,  $\beta$ , opaque et stable. La stabilité de la forme transparente est cependant plus grande pour les acides impairs que pour les acides pairs, la transformation d'une forme dans une autre étant réversible pour les esters d'acides impairs, irréversible pour les esters d'acides pairs. Dans les mélanges d'esters, la transformation d'une forme en une autre est considérablement retardée.

Les courbes des esters éthyliques présentent donc deux paliers distincts lors du refroidissement, l'un correspondant à la forme  $\alpha$ , l'autre, se trouvant plus haut, correspondant à la forme  $\beta$ . Pour le palmitate d'éthyle, le phénomène n'est pas réversible.

Pour les esters méthyliques, seuls ceux dérivés des acides impairs présentent deux paliers dans la courbe de refroidissement, le changement de la forme métastable en forme stable étant d'ailleurs irréversible. Pour le palmitate de méthyle, nous n'aurons donc qu'un seul palier.

Les courbes de congélation, dans la glace, du palmitate de méthyle et du palmitate d'éthyle sont portées sur le graphique 2.

MUMFORD et PHILLIPS <sup>(1)</sup> étudient, dans une série d'articles, les esters éthyliques d'acides gras normaux et arrivent à la conclusion qu'ils peuvent présenter trois formes cristallines distinctes. La forme gamma n'a été découverte qu'après les deux autres. Elle est pour certains acides bien définie, pour d'autres un simple arrêt dans la courbe de refroidissement. C'est une forme semi-transparente.

Nous donnons, d'après ces différents auteurs, le classement des esters éthyliques où nous retrouvons aisément l'ester éthylique de l'acide palmitique ( $n = 16$ ).

a) esters jusque  $n = 13$        $n =$  nombre d'atomes de C.

La forme  $\alpha$ , métastable, n'est réalisable qu'en mélange.

La forme  $\beta$ , opaque, est stable pour les termes pairs et impairs.

b) esters de  $n = 13$  à  $n = 19$ .

<sup>(1)</sup> Journ. Chem. Soc. Lond. 1931, 1733.  
Journ. Chem. Soc. Lond. 1932, 899.  
Journ. Chem. Soc. Lond. 1934, 1657.

La forme  $\alpha$  des termes impairs est stable, celle des termes pairs est instable mais réalisable.

- c) esters dont le nombre d'atomes de carbone dépasse 19. La forme  $\alpha$  des termes pairs et impairs est stable dans les environs du point de fusion.

## METHODES UTILISEES POUR LES MESURES

Nous avons fait usage de l'analyse thermique. Pour l'élaboration des courbes de refroidissement des mélanges nous avons utilisé un couple thermoélectrique et un galvanomètre « Unicam », mis gracieusement à notre disposition par Monsieur le Professeur TIMMERMANS. L'étalonnage du couple fut fait avec des thermomètres à mercure du Bureau International des Etalons Physico-Chimiques. Pour les corps purs, le contrôle des températures de solidification a été effectué avec un thermomètre à mercure au 1/100<sup>e</sup> de degré.

## PREPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS

Il était avant tout nécessaire de disposer d'un échantillon d'acide palmitique hautement purifié, exempt d'acides gras non saturés, l'élimination des acides gras saturés devant se faire par distillation fractionnée.

Etant dans l'impossibilité de nous en procurer, nous avons été obligé de le préparer nous-même.

La littérature fournissant très peu de données en ce qui concerne les courbes de congélation des mélanges d'esters d'acides gras, nous avons cru bon de purifier au maximum (sans tenir compte du rendement) les produits mis en œuvre, afin de pouvoir fournir des chiffres aussi exacts que possible.

### Elimination des acides gras non saturés

Les acides gras non saturés s'éliminant relativement facilement par cristallisation fractionnée dans un solvant approprié, nous avons opéré de la façon suivante :

L'acide palmitique brut commercial que nous avons au départ titrait 28,47 d'indice d'iode WYSS. Une solution de 250 g d'acide dans 10 volumes d'acétone fut mise en glacière pendant une nuit. Après filtration et lavage à l'acétone à 0°, les cristaux obtenus furent traités une deuxième fois de la même façon ; les cristaux de cette deuxième cristallisation subirent un troisième traitement et ainsi de

suite. Le contrôle de la pureté fut fait au moyen de l'indice d'iode WYSS. Après huit cristallisations, cet indice était tombé à 0,02, compte tenu de la grosse perte en matière.

A ce moment, l'acide fut considéré comme étant assez pur pour subir l'estérification. Nous avons obtenu de cette façon environ 1 kg d'acide palmitique débarrassé des acides non saturés.

Les cristallisations fractionnées se sont effectuées d'après le schéma suivant :

<i>Cristallisation</i>	<i>Acide brut</i>	<i>Acétone</i>	<i>Acide cristallisé</i>
I	250 g	10 volumes	150 g
II	150 g	5 volumes	100 g
III	100 g	5 volumes	80 g
IV	80 g	5 volumes	70 g
V	70 g	5 volumes	65 g
VI	65 g	5 volumes	60 g
VII	60 g	5 volumes	55 g
VIII	55 g	5 volumes	50 g

Les acides gras non saturés étant éliminés, il était désirable de pousser la purification au point de vue acides gras saturés homologues aussi loin que possible. Pour ce faire, il fut décidé de pratiquer la distillation sous vide des esters méthyliques, celle-ci constituant d'après MARKLEY (1) une des méthodes les plus efficaces pour la séparation d'un mélange d'acides gras. Dans des conditions idéales de distillation fractionnée, il est possible d'obtenir la séparation complète des différents constituants d'un mélange, à des températures fixes pour des pressions déterminées.

Une seconde raison pour laquelle nous avons pratiqué la distillation des esters méthyliques réside dans le fait que le but du présent travail était précisément la fabrication des esters méthylique et éthylique de l'acide palmitique.

### **Estérification.**

L'estérification fut opérée de la façon suivante :

Des fractions de 100 grammes d'acide palmitique, chauffées pendant 5 heures à reflux avec 400 grammes d'alcool méthylique pur contenant 2 % en poids d'acide sulfurique, furent soumises à distillation sous vide afin d'extraire la quantité maximum d'alcool à la température la moins élevée possible. Le résidu ainsi obtenu fut redissous dans l'éther sulfurique et lavé plusieurs fois à l'eau jusqu'à extraction de la majeure partie de l'alcool et de la totalité de l'acide

(1) K. S. MARKLEY. Fatty acids, London 1947, p. 583.

sulfurique. Finalement deux lavages avec une solution diluée de carbonate de potassium et un dernier lavage à l'eau nous ont permis d'éliminer les acides gras non estérifiés et d'avoir en finale une solution étherée complètement neutralisée.

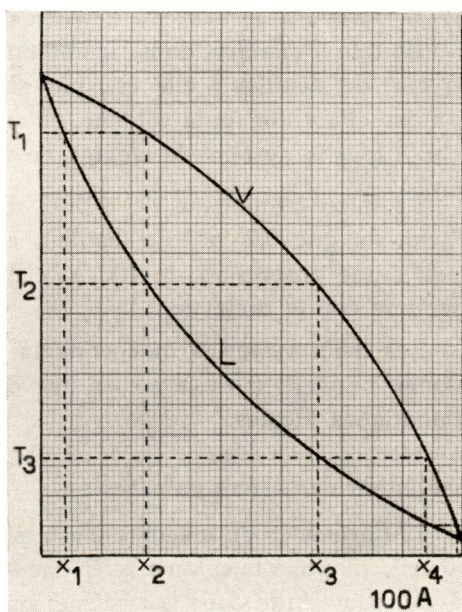
Cette solution fut séchée pendant deux jours sur sulfate de soude, filtrée et évaporée sous vide poussé, à la température de  $100^{\circ}$ , le ballon étant immergé dans un bain-marie d'eau bouillante. Les dernières traces d'éther enlevées, il fut procédé à la distillation du mélange d'esters méthyliques ainsi obtenu.

### Distillation fractionnée.

Sous des conditions idéales de distillation fractionnée, il devrait être possible, théoriquement, d'obtenir la séparation successive des divers constituants du mélange, à des températures bien définies sous une pression constante.

Pratiquement, pour avoir une séparation bien nette des constituants, la distillation dépend d'un équilibre vapeur-liquide qu'il est difficile de réaliser dans ses conditions optima mais que l'on peut cependant approcher d'assez près dans des systèmes de distillation adéquats.

La figure ci-contre rendra plus explicite la nécessité de réaliser cet équilibre optimum. La courbe V représente la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide (courbe L) à n'importe quelle température. Le liquide contenant  $X_1$  % du composant A, à la température  $t_1$ , donne de la vapeur, qui, refroidie, forme un liquide à  $X_2$  % de A. Ré-évaporation de ce mélange à la température  $t_2$  et refroidissement nous donnent un liquide contenant  $X_3$  % de A.



Si les évaporations et les condensations sont opérées un nombre de fois suffisant, nous constatons un enrichissement

constant en composant A et nous obtenons finalement une fraction à 100 % de A.

Dans la pratique, les vapeurs quittant le liquide chauffé sont amenées dans une colonne en haut de laquelle elles sont condensées. Le liquide ainsi formé, ou reflux, redescend le long de la colonne et entre en contact avec les vapeurs ascendantes. Par échange thermique, la partie la plus volatile du reflux est ré-évaporée, tandis que la partie des vapeurs facilement condensables est liquéfiée. Dans une colonne adiabatique, les échanges de température se font uniquement entre reflux et vapeurs, remplissant ainsi les conditions optima pour l'obtention d'un produit pur à 100 %.

Cette dernière condition se trouve réalisée dans le système de distillation TODD que nous avons utilisé pour nos travaux. Cet appareil, livré tel quel par une firme américaine, permet la distillation de quantités de liquide allant de 2 cm<sup>3</sup> à 5.000 cm<sup>3</sup> pour des températures d'ébullition pouvant varier de 20° à 400°, avec une efficacité de fractionnement correspondant à environ 50 plateaux théoriques. Les larges capacités de reflux, dues à l'énorme surface des milliers d'anneaux en verre dont la colonne est remplie, permettent une séparation nette et immédiate des composants d'un mélange complexe, pour autant que la différence des températures d'ébullition des constituants ne soit pas inférieure à 6°.

La tête à distiller, dans les conditions opératoires, ne retient que 0,5 cm<sup>3</sup> de distillat ; elle est, par surcroit, placée à l'intérieur du manteau chauffant de la colonne, ce qui permet d'étendre plus largement à tout le système le réglage de la température.

Le micro-régulateur de reflux, d'une construction spéciale, ne retient, lui que 0,2 cm<sup>3</sup> de distillat, et permet le réglage du reflux jusqu'à une proportion de 100/1, c'est-à-dire 100 gouttes réfluxées pour une goutte prélevée.

Les deux systèmes indépendants de chauffage électrique de la colonne permettent de conduire une distillation dans des conditions adiabatiques idéales.

### **Distillation des esters palmitiques.**

100 grammes du mélange d'esters sont placés dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, adapté à la colonne avec une légère pression vers le haut afin d'éviter toute fuite dans le système soumis au vide poussé. Le micro-régulateur de reflux est réglé pour un reflux total et le ballon est chauffé jusqu'au moment où les anneaux du bas de la colonne s'humidi-

difient. A ce moment, on note le nombre de gouttes qui refluent dans le ballon et on réduit le chauffage du ballon, pour atteindre un reflux qui représente 50 % du reflux initial. Les températures dans les parties inférieure et supérieure de la colonne sont élevées graduellement jusqu'au moment où l'on constate une humidification complète du contenu de la colonne. A l'instant où l'on remarque l'apparition d'un reflux dans la tête à distiller, on y note la température et on ajuste celle du haut de la colonne à celle du distillat.

La température du bas de la colonne est ajustée à deux ou trois degrés en dessous de celle du ballon. Après ce dernier ajustement on laisse refluer totalement jusqu'à équilibre du système de chauffe, équilibre généralement atteint après une vingtaine de minutes.

Si l'on remarque qu'à un endroit quelconque de la colonne les anneaux sont à sec, c'est qu'à cet endroit il y a surchauffe. Il est dès lors nécessaire de réajuster la température si l'on veut continuer à travailler dans des conditions adiabatiques idéales.

Une fois l'équilibre atteint, le micro-régulateur de reflux est ajusté de telle sorte que la séparation la plus efficace soit atteinte, réglage qui dépend de la différence de température d'ébullition des corps en présence dans le mélange. La température dans la tête de distillation reste constante jusqu'au moment où le premier constituant est éliminé ; du moment que cette température s'élève, il faut recommencer le réglage de la température dans toute la colonne, comme initialement. Alors seulement, on peut distiller le deuxième constituant.

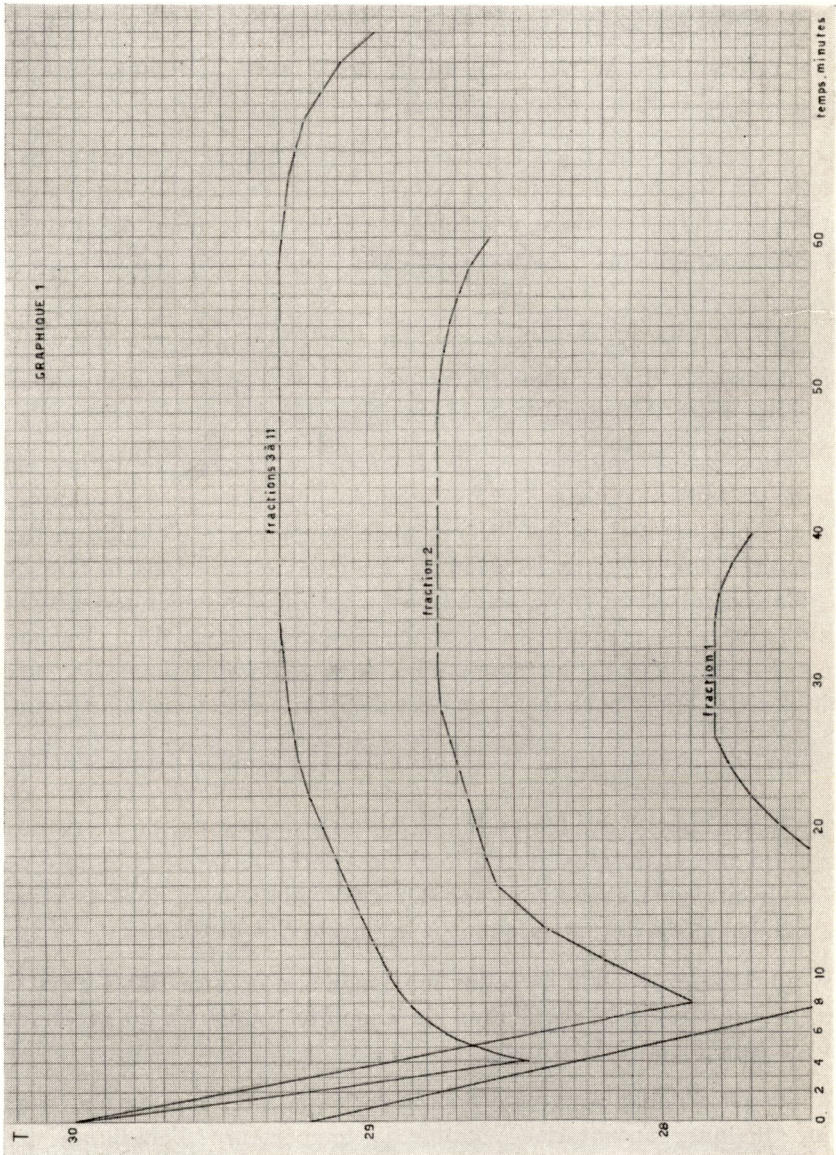
Le but poursuivi par la distillation du mélange d'esters d'acides gras saturés étant l'obtention du palmitate de méthyle très pur et, le mélange étant constitué en majeure partie de laurate, de myristate, de palmitate et de stéarate de méthyle (dont 80 % de palmitate de méthyle environ) nous avons conduit les distillations en nous assurant du maximum de garanties quant à la pureté des distillats :

1) Une proportion de reflux maximum située entre 100/1 et 90/1 ce qui équivaut à la distillation de 1 goutte toutes les 20 secondes ou environ 1 cm<sup>3</sup> à la minute.

2) Distillation sous vide poussé (0,1 mm à 0,2 mm de mercure) pour diminuer autant que possible la température d'ébullition des esters, afin d'éviter toute décomposition éventuelle. Le vide obtenu fut tenu constant grâce à un régulateur de pression TODD au phtalate de butyle.

Le contrôle de la pureté des produits distillés fut effectué pour

chaque fraction, immédiatement après distillation, par une courbe de refroidissement complète (graphique n° 1) dont les points furent déterminés avec un thermomètre au 1/100<sup>e</sup> de degré. Pour les frac-



tions de palmitate pur, dont les points de solidification sont 29,3°, un examen complémentaire de la pureté fut effectué par un dosage élémentaire de carbone et d'hydrogène.

Les distillations ont été conduites comme suit : dans un premier tour de distillation, 100 grammes de produit nous donnaient les fractions suivantes avec, mise en regard de chaque fraction, la température de solidification trouvée (un exemple pris au hasard dans nos courbes)

I	5 g	}	tête	27,82°
II	5 g			28,76°
III	10 g	}	85 g	29,30°
IV	10 g			29,30°
V	10 g			29,30°
VI	10 g			29,30°
VII	10 g			29,30°
VIII	10 g			29,30°
IX	10 g			29,30°
X	10 g			29,30°
XI	5 g			29,30°
XII	5 g de résidu			—

Chaque distillation a été conduite de la même façon. Il a été constaté que la température de solidification était constante à partir de la troisième fraction.

Les 85 grammes de produit obtenus dans un premier tour de distillation furent redistillés une seconde fois, la distillation étant conduite de la façon suivante :

I	5 g	}	tête	28,92°
II	5 g			29,25°
III	10 g	}	70 g	29,30°
IV	10 g			29,30°
V	10 g			29,30°
VI	10 g			29,30°
VII	10 g			29,30°
VIII	10 g			29,30°
IX	10 g			29,30°
X	5 g de résidu			29,18°

Pour 100 grammes de matière première, nous obtenions donc 70 grammes de produit pur, les fractions de tête comprenant du laurate et du myristate de méthyle, les résidus étant composés de stéarate de méthyle.

Dix distillations similaires nous ont fourni globalement environ 700 grammes de palmitate de méthyle pur.

Au cours de nos expériences, nous avons par deux fois fait l'essai d'un troisième tour de distillation qui s'est, chaque fois, avéré inutile.

En ce qui concerne les teneurs en carbone, hydrogène et oxygène, nous avons trouvé :

par calcul :

C	75.56 %
H	12.59 %
O	11.85 %

par détermination :

C	des valeurs entre 75.52 et 75.55 %
H	des valeurs entre 12.57 et 12.61 %
O	des valeurs entre 11.84 et 11.87 %

Les différences entre les chiffres calculés et ceux déterminés par expérience sont de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale admise pour ce genre de dosage.

### Préparation du palmitate d'éthyle.

Une quantité de 5 gr de palmitate de méthyle pur fut hydrolysée en acide palmitique et l'acide obtenu ré-estérifié en palmitate d'éthyle d'après la méthode indiquée plus haut. En raison de la pureté de ce palmitate d'éthyle, il s'est avéré inutile de le distiller plus d'une fois à la colonne TODD. La distillation fut effectuée d'après le schéma suivant, les températures de solidification du distillat étant notées en regard de chaque fraction :

I	5 g	22,30°
II	5 g	22,90°
III	10 g	22,90°
IV	10 g	22,90°
V	10 g	22,90°
VI	10 g	22,90°
VII	10 g	résidu

## SAMENVATTING

### Palmitinezuur.

*De auteurs duiden de gevolgde methode aan om zuiver palmitinezuur en de overeenkomstige methyl- en ethylesters te bereiden. Het doel van dit werk is, deze zuivere stoffen te gebruiken en de stollingskurven der mengsels te bepalen ter aanvulling van het werk van M. CHAVANNE en M. MERTENS. De publicatie van de stollingskurven gebeurt later.*