

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous utilisons le matériel suivant : 1) caoutchouc crêpe, 2) films obtenus par coulage et séchage de latex conservé (revertex), 3) crêpe mastiqué. Un à deux gr. sont traités 3 heures dans 150 cm³ de toluène dans un flacon opaque, ce dernier tournant lentement autour d'un axe parallèle au fond du flacon. Les solutions sont ensuite versées à travers un tamis à mailles fines, qui retient les particules non dissoutes mais gonflées, puis centrifugées. Ces solutions sont claires et se laissent filtrer sans changement de leur composition à travers un filtre en verre fritté. On ajoute de l'hydroquinone comme stabilisateur. Les solutions sont gardées dans l'obscurité et la viscosité de ces dernières reste constante pendant la durée des essais d'où l'on peut conclure qu'il n'y a aucune dégradation.

La teneur des solutions employées ainsi que celle des ultrafiltrats est déterminée par évaporation dans le vide et par pesée. Les filtres d'un diamètre effectif de 6 cm. ont été fournis par les « *Physikalischen Werkstätten A. G. Göttingen* ». Les chiffres donnent le nombre de secondes (minutes pour les Ultrafeinfilter) qu'utilisent 100 cm³ d'eau distillée pour passer à travers un filtre sous le vide de la trompe à eau, le filtre ayant une surface de 80 cm². On utilise pour la filtration un appareil de la même maison pourvu d'un dispositif magnétique qui permet de brasser le liquide pendant la filtration. Nous donnons plus haut une série d'essais (tableau I).

Chaque fois après la filtration on a versé 50 cm³ de toluène sur le filtre, dans l'appareil à filtrer et agité cinq à six heures, ensuite le toluène a été filtré sous pression. Dans ces premiers essais il n'a passé que du toluène pur.

On a ensuite opéré une série d'essais avec des filtres de nitrocellulose (Membranfilter). On doit tout d'abord laisser reposer les filtres humides dans l'alcool propylique pour chasser l'eau (l'alcool éthylique détruit les filtres en question), puis dans le toluène. Au cours de ces essais nous avons séparé les filtrats en fractions dont la teneur en caoutchouc est indiquée dans le deuxième tableau. Il résulte de ces chiffres que le filtre se bouche au cours de la filtration.

Genève, Laboratoire de Chimie inorganique et organique
de l'Université.

3. Les propriétés des polymères en solution XI.

Sur la formation du fil de soie à partir du contenu liquide de la glande

par Kurt H. Meyer et J. Jeannerat.

(18. XI. 38.)

L'étude de la formation du fil de soie à partir du contenu liquide de la glande peut être envisagé comme une contribution à l'étude de la *coagulation* et de la *dénaturation* des matières protéiques.

En effet la coagulation de la soie est particulièrement intéressante parce que la composition de la fibroïne de la soie et la structure du fil de soie sont relativement simples et aussi parce que l'arrangement des chaînes peptidiques dans le fil est bien étudié¹⁾.

¹⁾ Voir p. ex. Meyer und Mark, Aufbau der Hochpolymeren, Leipzig 1930, p. 221.

Le problème en question a fait l'objet, il y a un certain temps, d'un travail remarquable du physiologue italien *Foa*¹⁾. *Foa* s'est intéressé particulièrement à la coagulation du contenu glandulaire dissous dans l'eau et a fourni les conclusions suivantes:

« Le colloïde négatif, qui représente la fibroïne dans les solutions aqueuses de soie, est capable de coaguler spontanément en un gel plus ou moins visqueux; cette coagulation ne nécessite ni l'action de l'air ni celle du séchage; elle n'est pas due à l'action d'un ferment et ne dépend pas de la présence de sels de calcium. La coagulation est accélérée par des acides dilués, par la chaleur, par l'action de congélation et de fusion et par l'action mécanique de l'étirage. C'est ce dernier facteur qui détermine la coagulation du fil de soie, lorsque le ver file en tirant fortement ce dernier du réservoir de soie. »

1. Matériel.

Par l'entremise de M. le Dr. *Ferri* nous avons obtenu de l'*Ente Nazionale Serico* à Milan une grande quantité de chenilles fraîchement écloses; elles furent élevées au Conservatoire botanique de Genève. Nous exprimons ici notre plus vive gratitude à l'*Ente Nazionale Serico* de Milan ainsi qu'au Conservatoire de botanique de Genève et à son directeur M. le professeur *Hochreutiner*.

Peu avant leur transformation en chrysalides nous avons extirpé les sériptères des chenilles narcotisées à l'éther.

On sait que chacune des deux glandes de filage est formée par un sac de 12 à 15 mm de longueur, 1 à 2 mm d'épaisseur, de couleur jaune et plié en forme d'épingle à cheveux. Ce petit sac à parois minces contient une solution visqueuse. L'une des extrémités du sac se rétrécit et débouche dans l'ouverture buccale; l'autre extrémité est fermée. La glande de filage moyenne d'une chenille parvenue à maturité pèse 0,29 g correspondant à 0,10 g de substance sèche.

2. Essais sur les glandes.

Après l'extraction de la glande de l'animal vivant le contenu glandulaire est visqueux; en étirant rapidement la glande on peut obtenir des fils excessivement minces. Ces fils, contrairement à ce qu'on observe pour le liquide glandulaire, ne sont plus solubles dans une solution tampon de $p_H = 10$.

La consistance du liquide glandulaire augmente en fonction du temps, peu à peu il coagule et prend l'aspect du caoutchouc. Si l'on étire en ce moment les glandes on obtient des fils plus épais. Finalement la glande devient solide et ne se laisse plus étirer. Le contenu glandulaire solidifié a perdu sa solubilité.

Comme *Brill*²⁾ l'a montré, le contenu liquide de la glande examiné à l'aide des rayons X ne présente aucune interférence cristalline; par contre le produit séché donne un diagramme de poudre dont les lignes correspondent aux interférences du fil de soie naturel.

¹⁾ Koll. Z. **10**, 7 (1912). Récemment M. *Ramsden* a fait des essais sur la coagulation de la fibroïne. Voir *Nature*, sous presse.

²⁾ *Naturwiss.* **18**, 622 (1930).

Si on traite la glande pendant plusieurs heures par l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, ou la pyridine, une solution concentrée de sulfate de sodium ou encore un acide organique dilué, le contenu de la glande acquiert finalement l'aspect d'une gélatine assez dure qu'on ne peut plus étirer; il est devenu opaque et n'est plus soluble dans l'eau. Donc, comme lors de la coagulation spontanée, on note une transformation structurelle *irréversible*.

Les agents cités plus haut, s'ils agissent un temps assez court (deux à cinq minutes) ont une influence sur la consistance du produit glandulaire: il devient plus visqueux et l'on peut étirer toute la glande sans la déchirer. On sait d'ailleurs que pour la fabrication des « crins de Florence » (Silkworm, Seidendarm) utilisés pour fixer les hameçons, les sériptères sont laissés un temps assez court dans l'acide acétique dilué puis étirés autant que possible. Il en résulte un long fil, solide, d'environ 0,2 mm. d'épaisseur et de 50 à 70 cm. de longueur.

Si on laisse reposer la glande environ trois minutes dans une solution aqueuse d'acide formique à 3% on peut observer lors de l'étirage les faits suivants:

Étiré rapidement de trois à cinq fois sa longueur et relâché aussitôt, le fil formé par la glande revient à sa longueur primitive comme un ruban de caoutchouc. Il garde cette tendance à la contraction un temps très court; s'il est maintenu à l'état étiré pendant quelques secondes, la contraction devient incomplète, dans l'espace de 10 secondes la tension disparaît et le fil, devenu solide, garde sa forme étirée même si l'on supprime la tension. Le fil est devenu insoluble et montre des interférences cristallines qui dénotent une orientation des chaînes peptidiques parallèlement à la direction d'étirage encore plus marquée que celle qu'on trouve dans le fil naturel de soie.

La relaxation et la cristallisation de la glande étirée s'expliquent par le passage de l'état élastique tel que nous le trouvons chez le caoutchouc, l'état « *gommoïdal* »¹⁾, à l'état de fil polycristallin. Ce phénomène s'observe chez d'autres substances de composition chimique complètement différente. Si l'on maintient étiré à une température au-dessous de dix degrés une bande de caoutchouc préparée à partir du latex, sa tension diminue, la bande devient solide. On peut observer le même phénomène en étirant les fibres de tendon, contractées préalablement par la chaleur: peu à peu ces dernières perdent leur tension et conservent alors leur longueur, même si l'on supprime la tension. Dans les deux cas la solidification est accompagnée de l'apparition d'interférences cristallines.

¹⁾ Kurt H. Meyer, Arch. Gen. [5] 19, 223 (1937); C. R. de la Réunion int. de Physique, Chimie, Biologie, Paris, Hermann, 1938, page 55, 56.

La vitesse de cristallisation s'élève donc considérablement lorsqu'on soumet l'objet à une déformation produisant une situation favorable des chaînes pour la formation de cristallites, c'est-à-dire dans une direction parallèle.

Si grande que soit l'analogie des phénomènes lors de la formation du caoutchouc cristallisé par étirage ou de fibrilles de tendons, nous remarquons pourtant deux différences: 1^o la solubilité du fil de soie est très différente de la solubilité du matériel de départ, ce qui n'est pas le cas pour le caoutchouc et les tendons; 2^o le caoutchouc cristallisé ainsi que les fibres de tendons peuvent être ramenés, par chauffage modéré, à l'état « *gommoïdal* » et l'expérience peut être répétée. La soie par contre ne se laisse pas ramener par chauffage à l'état primitif.

Un comportement analogue à celui de la soie a été trouvé dans un tout autre domaine de la chimie. En effet le sélénium amorphe, à 70—72^o, température à laquelle il acquiert d'après les observations de *K. H. Meyer* et *J. F. Sievers*¹⁾ les propriétés élastiques du caoutchouc, étiré et gardé suffisamment longtemps dans cet état, cristallise, comme *Prins* et *Dekeyser*²⁾ l'ont montré. En comparaison avec l'état amorphe, sa solubilité est complètement transformée: le sélénium vitreux se dissout par exemple dans du soufre fondu; le sélénium cristallisé y est insoluble. Le sélénium cristallisé ne se laisse également plus ramener par chauffage à environ 100^o à l'état élastique. Pour arriver à ce résultat un traitement plus énergique est nécessaire: chauffage à 220^o, point de fusion du sélénium cristallisé, suivi d'un refroidissement rapide.

Prins et *Dekeyser* ont en outre observé que la surface du sélénium vitreux cristallise à 73^o en une couche très mince, la partie intérieure restant amorphe. La tension superficielle opère sans doute un arrangement des chaînes, qui facilite la cristallisation. Le sélénium vitreux, élastique à 73^o, se trouve donc dans un état *métastable*; la *transformation à l'état cristallin stable* est accélérée ou *déclanchée* par une *orientation des chaînes* produite par des forces de surface ou par étirage.

Il semble bien que la formation du fil de soie repose sur un mécanisme analogue: le contenu des glandes est dans un état *métastable liquide*. Une tension capable de produire une déformation, qui, elle, se traduit par *l'orientation des chaînes peptidiques*, peut *déclancher la cristallisation*.

Ce résultat est confirmé par les essais poursuivis sur les solutions du contenu de la glande.

3. *Essais sur les solutions du contenu glandulaire.*

Le liquide sérigène se dissout en majeure partie dans l'eau; dans l'eau pure la dissolution est très lente et incomplète. Nous

¹⁾ Naturwiss. 25, 171 (1937).

²⁾ Physica 4, 9, 900 (1937).

dissolvons le contenu dans une solution de p_H 10, contenant 6 cm³ de NH₄Cl 0,1-n., 24 cm³ NH₄OH 0,1-n. pour 70 cm³ d'eau.

50 glandes d'un poids sec total de 5 gr. sont exprimées doucement à l'aide d'une baguette de verre et la solution remuée très lentement. Une partie reste sous forme d'un gel solide. Dans la partie insoluble se trouvent en particulier les enveloppes des glandes. La solution claire, colorée en jaune, contenait 2,8% de protéine. (Précipitation par l'acétone de la matière protéique, lavage du précipité à l'alcool dil., séchage avec alcool, puis éther.) La solution donne au bleu de thymol bromé un p_H 7. Le contenu glandulaire a donc neutralisé la réaction alcaline (p_H 10); il doit donc contenir des groupes acides (conf. *Foa*).

Cette solution se trouble à environ 4^o dans l'espace de 24 heures et dépose un *précipité blanc et fibreux*. La surface de la solution se recouvre d'une mince pellicule remarquablement résistante: laisse-t-on la solution dans des éprouvettes de 1 cm. environ de diamètre, on peut retourner ces dernières sans que le contenu s'écoule, tant la pellicule formée est solide. Après séparation de la matière protéique fibreuse, la solution reste à 5^o pendant plusieurs jours sans changement apparent, puis la gélatinisation de toute la solution en un *gel transparent* se produit. La solution est donc instable.

L'instabilité de la solution se manifeste également par l'augmentation de sa *viscosité*. Une solution fraîchement préparée et centrifugée (contenant 2,2% de produit sec) montre les viscosités suivantes:

Temps après préparation	0	1,5 h.	18 h.	48 h.
η (rel. à la solution saline)	3,44	3,52	5,95	6,31

De cette solution plus diluée que la première dépose un précipité fibreux au bout d'une semaine; la gélatinisation ne se produit qu'après plusieurs semaines.

Comme l'augmentation de la viscosité le montre, la gélatinisation est progressive comme dans une solution sursaturée de gélatine ou de savon.

La séparation de la matière protéique fibreuse est accélérée ou même déclanchée par toute action mécanique énergique; par broyage des glandes, par agitation du contenu des glandes dans l'eau avec du sable, une méthode que *Foa* a utilisé, la substance fibreuse se sépare. La séparation réussit également si l'on secoue la solution ou si l'on fait passer un courant d'air ou d'hydrogène. Si on fait tourner autour de son axe une baguette de verre dans la solution claire, des fibrilles ou des fils parfaitement solides s'enroulent rapidement autour de la baguette.

Il est permis de supposer que la *défibrination du sang* revient à un phénomène tout à fait analogue: l'élimination de la fibrine de sa solution sursaturée par une action mécanique énergique.

L'addition d'acide cyanhydrique, par contre, de citrate ou d'oxalate de sodium, n'empêchent pas la précipitation de notre substance fibreuse: nous avons donc un comportement chimique différent de celui du sang, où la formation de la fibrine peut être supprimée par l'addition des substances indiquées plus haut.

Après dépôt de la substance fibreuse et centrifugation, le liquide gélatinise rapidement. La réaction n'a lieu pour les solutions diluées qui contiennent la substance fibreuse dissoute qu'au bout de longues semaines. Une solution à 1% du contenu glandulaire se maintient très longuement intacte, se recouvrant d'une pellicule. Si l'on éloigne la substance fibreuse par une agitation énergique, la solution gélatinise ensuite en quelques heures. Le rapport pondéral de la substance fibreuse séparée mécaniquement à la substance qui gélatinise est de 1 à 2.

Le gel obtenu est friable, on peut facilement le broyer et, en le pressant, le débarasser du liquide: par lavage avec l'eau, l'alcool, l'éther, on obtient un produit pulvérulent qui n'est que très peu soluble dans l'eau chaude ou dans l'ammoniaque. Par cuisson avec une solution aqueuse à 1,5% de savon, environ 30% passent en solution; le produit se comporte donc comme la *séricine* que l'on dissout habituellement à partir de la soie par chauffage en présence d'une solution de savon. Le produit fibreux a par contre les propriétés de la fibroïne et présente des interférences semblables de rayons Röntgen.

La transition irréversible de l'état dissous à l'état insoluble se retrouve chez d'autres protéines. Il nous semble qu'il faut envisager de la même façon la *dénaturation* que l'on constate pour plusieurs protéines lorsqu'on les étale en couche mince ou lorsqu'on secoue énergiquement leur solution: Ce phénomène a déjà été décrit en 1894 pour l'albumine de l'oeuf et d'autres protéines par *Ramsden*¹⁾. Nous pouvons admettre, que les formes natives de ces substances sont métastables et donnent des solutions, dont la sursaturation cesse d'exister sous l'action des forces de surface. Cette transformation entraîne la naissance de la forme stable, dite dénaturée.

En résumé nous pouvons constater que nous avons affaire à *deux protéines différentes au moins*, dont l'une se sépare comme substance fibreuse et est probablement identique à la *fibroïne*; la séparation est accélérée ou même déclanchée par une action mécanique. Cette protéine maintient en solution une autre protéine qui, après séparation de la fibroïne, gélatinise rapidement. Elle présente les propriétés de la *séricine*. Il semble que les deux protéines se maintiennent l'une vis-à-vis de l'autre en solution sursaturée à l'intérieur de la glande.

4. Action de l'acide diazobenzène-sulfonique.

Si le comportement de la solution du contenu glandulaire est dû à son caractère de solution sursaturée, il est à prévoir que l'augmentation de la solubilité de la composante dissoute changera complètement le comportement du liquide.

¹⁾ Arch. Anat. Physiolog. Abt. Physiol., 1894, page 517.

Nous avons essayé d'étayer ce point de vue par l'introduction dans les molécules protéiques de groupes phénylsulfoniques, qui sont particulièrement hydrophiles. On sait que les chaînes peptidiques de la fibroïne comme de la séricine contiennent une proportion notable de groupes *tyrosine*. Ces groupes sont facilement copulables avec l'acide diazobenzène-sulfonique. Cependant, la copulation doit s'effectuer en milieu légèrement alcalin. Cette alcalinité (2 cm³ NaOH 0,1-n. + 1 cm³ d'eau sur 5 cm³ d'une solution à 1,8 % de protéine) ne semble pas affecter le comportement de la solution, dont la viscosité continue à augmenter lentement avec le temps:

après 30 minutes . . . η rel. = 2,21,
 après 18 heures . . . η rel. = 3,32.

L'addition du diazoïque à la solution fraîche ci-dessus produit une coloration rouge sombre. Aucun précipité ne se forme, même après acidulation. La viscosité de la solution diazotée, à l'encontre de celle de la solution non traitée, diminue lentement jusqu'à la moitié de la valeur initiale lorsqu'elle est maintenue à 19°.

Temps	η rel.	Temps	η rel.
30'	2,21	17 h.	1,46
45'	2,09	29 h.	1,34
60'	1,89	3 jours	1,23
4 h.	1,7		

Ces constatations nous mènent aux conclusions suivantes. L'augmentation de la viscosité de la solution primitive sursaturée, et sa gélatinisation progressive peuvent être attribuées en majeure partie à la formation de particules de plus en plus grandes à partir des chaînes peptidiques libres. La lenteur de cette formation de *micelles* dans le liquide au repos s'explique sans difficulté par les dimensions très grandes des molécules protéiques. L'établissement très lent d'un équilibre entre micelles et molécules libres a été observé et étudié par *Heymann*¹⁾ dans le cas de solutions de cellulose méthylée.

Lorsque dans une solution, dans laquelle une partie de ces molécules sera nécessairement associée, on provoque (p. ex. par l'introduction de groupes très hydrophiles) une tendance beaucoup plus faible d'association, l'équilibre entre molécules libres et micelles s'en trouvera déplacé²⁾. Une partie des micelles déjà présente devra disparaître, et ce processus sera lent pour les mêmes raisons que l'association ne peut être rapide. C'est donc en effet une lente diminution de la viscosité de la solution à laquelle nous devons nous attendre et qui effectivement s'est produite. L'équilibre dans les deux cas

¹⁾ Faraday **31**, 846 (1935).

²⁾ Voir *K. H. Meyer et A. v. d. Wyk*, Helv. **20**, 1321 (1937).

(association en micelles ou dissociation des micelles copulées) n'est pratiquement atteint qu'après plusieurs jours.

5. *Action d'enzymes protéolytiques.*

Nous avons cru intéressant d'étudier l'action des enzymes sur les protéines de la soie. La papaïne agit sur la solution fraîche du contenu glandulaire qu'elle dégrade fortement. En quelques semaines, les 50 % des liaisons peptidiques sont rompus. Cependant la solution reste claire.

La pancréatine se comporte d'une manière différente. Dès le premier jour la solution se trouble et une partie sensible des protéines dissoutes se précipite: cependant au bout de trois semaines 11,2 % et même au bout de 10 semaines 16,2 % seulement des liaisons peptidiques sont rompus. Cependant la pancréatine attaque avec la même vitesse la séricine et la fibroïne obtenues de la solution du contenu glandulaire, même lorsque ces deux substances ont été séchées préalablement: pour les deux substances, 10,5 % de la protéine ont été hydrolysés, quantité sensiblement égale à celle trouvée pour la solution totale du contenu glandulaire. L'état d'agrégation ne semble donc pas avoir d'influence sur la vitesse d'attaque par la pancréatine, qui, elle, ne se montre pas spécifique vis-à-vis de l'une ou de l'autre des deux protéines.

Technique utilisée.

On emploie une pancréatine commerciale dans le milieu suivant: 110 cm³ d'eau, 20 cm³ d'une solution aqueuse de pancréatine à 1^o/₁₀₀, 5 cm³ NH₄Cl n., 5 cm³ NH₄OH n.

On prend 50 cm³ de cette solution pour chaque dosage. Les titrages des groupes carboxyliques s'opèrent selon la méthode de *Waldschmidt-Leitz*¹⁾, avec la potasse alcoolique en présence de thymolphthaléine comme indicateur. Pour exprimer l'attaque en pourcents, on admet un poids moléculaire de 100 pour les produits d'hydrolyses.

Si l'on veut suivre l'action du ferment sur le produit glandulaire, on dissout les glandes fraîches dont on connaît environ le poids sec, dans 50 cm³ de la solution indiquée ci-dessus, puis ramène le p_H à 8,9 par addition de NH₄OH n.

Résultats. Attaque par la pancréatine en % au bout de:

	3 jours	13 jours	3 sem.	7 sem.	10 sem.
Glandes dissoutes dans milieu tampon .	6,4%	9,4%	11,2%	16,2%	16,2%
Séricine obtenue de la solution glandulaire par défibrination puis gélatinisation	—	—	10,5%	—	—
Fibroïne obtenue de la solution glandulaire en faisant tourner une baguette	—	—	10,5%	—	—
Cocons naturels	—	6%	—	—	—
Cocons bouillis	—	4,4%	—	—	—

¹⁾ *Waldschmidt-Leitz*, dans *Bertho et Grassmann*, Biochemisches Praktikum, Berlin und Leipzig, 1936.

L'action de la papaïne est déterminée dans un mélange tampon de $p_H = 5,5$ avec l'acide cyanhydrique comme activateur¹⁾ sur 30 cm³ d'une solution de produit glandulaire à 2,5%. Les titrages se font aussi d'après la technique de *Waldheim-Leitz*.

Résultats:	Attaque par la papaïne en % au bout de		
	1 semaine	7 semaines	8 semaines
	26%	58%	58%

RÉSUMÉ.

Les recherches montrent que plusieurs protéines se trouvent dans les sériptères en solution sursaturée. La sursaturation est supprimée par action mécanique: c'est ainsi que se forme le fil de soie solide.

Le contenu glandulaire dissous dans l'eau contient deux protéines en solution micellaire sursaturée: une protéine dont les propriétés sont analogues à celles de la « fibroïne » et une autre protéine qui est probablement identique à la « séricine ».

La première peut être séparée par action mécanique, la deuxième gélatinise après séparation de la « fibroïne ».

La copulation des protéines dissoutes, avec l'acide diazobenzène-sulfonique, conduit à la désagrégation des micelles avec formation de produits solubles dans l'eau.

Nous avons enfin étudié l'action d'enzymes protéolytiques.

Genève, Laboratoire de Chimie inorganique et organique de l'Université.

4. Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit

von Friedrich Bürki und Urs Ostwalt.

(23. XI. 38.)

Die verschiedenen photographischen Entwickler unterscheiden sich voneinander vornehmlich durch die Geschwindigkeit, mit der sie das latente Bild hervorrufen. Allgemein lässt sich sagen, dass eine Erhöhung des Alkaligehaltes auch die Geschwindigkeit erhöht. Brenzkatechin z. B. gibt mit Pottasche einen langsamen, mit Natriumhydroxyd einen sehr rapiden Hervorrufener. Es scheint also zwischen dem Alkaligehalt, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration, und der Entwicklungsgeschwindigkeit ein enger Zusammenhang zu bestehen. Die vorliegende Arbeit setzt sich zur Aufgabe, diesen Zusammenhang zu studieren.

¹⁾ *Bertho et Grassmann*, Biochemisches Praktikum, Berlin und Leipzig 1936.