

Ueber türkische und griechische Valoneaen, I. Zusammenhang zwischen Sorte und Gerbstoffgehalt *).

von

Otto Gerngross.

Institut für technische Chemie,

und

Cahit Öncü.

Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Universität Ankara.

Entsprechend der Bedeutung, welche die Valoneaen, das sind die gerbstoffreichen Becher gewisser Eichen, im internationalen Handel besitzen, besteht über dieses Gerbmittel eine umfangreiche Literatur. Im hauptsächlichsten Ursprungsland der Valoneae, der Türkei, die eine unbestreitbare Monopolstellung auf diesem Gebiet einnimmt, ist jedoch bisher keine gründliche Untersuchung oder Experimentalarbeit über diesen Gegenstand veröffentlicht worden.

Es zeigt sich nun, dass verschiedene Unrichtigkeiten über dieses weltbekannte Gerbmittel sich von Auflage zu Auflage in ausländischen Gerbereibüchern hinschleppen. Der auffallendste Irrtum ist der, dass die Valonea liefernden Eichen «immergrün»

*) Vgl. auch die ausführlicheren Mitteilungen in der Doktor Dissertation von C. Öncü, Landwirtschaftliche Hochschule, Ankara 1941: «Türkiye Palamutları ve Ekstraktları üzerinde deneysel araştırmalar».

seien. ¹⁾ Dabei ist zu bemerken, dass Esat Muhlis ²⁾ in einem grossen, alttürkisch geschriebenen forstwirtschaftlichen Buch richtig die Valonea liefernde Quercus Aegilops als «sommergrün» bezeichnet. Allerdings widmet dieser türkische Autor der Valonea nur 4 Zeilen!

Auch über den Reifecyklus und die Reifestadien der Früchte bestehen einander widersprechende Angaben in der Literatur.

H. Bağda von der landwirtschaftlichen Hochschule Ankara hat kürzlich auf Grund anatomischer Studien die Frage der Befruchtung und des Reifezyklus auf experimenteller Basis sichergestellt und wird in einer Spezialarbeit darüber und über andere botanische Fragen bezüglich Valonea berichten.

Auch einige analytische Daten, so über den Zuckergehalt der Becher und Schuppen und über den Gerbstoff- und Zucker-Gehalt der Valonea-Eicheln bedürfen, wie sich im Verlauf unserer Untersuchungen herausgestellt hat, einer Berichtigung. Diese Ergebnisse werden in einer späteren Publikation mitgeteilt werden.

Die Hauptziele der vorliegenden Arbeit waren die folgenden:

1) Die türkische Exportkontrolle in Izmir nimmt die Standardisierung und die Qualitätsabstufung der zu exportierenden Valoneaen nur nach äusserlichen Merkmalen, nämlich auf Grund der Grösse der Becher, Schätzung des spezifischen Gewichtes, der Farbe und der Freiheit von fremden Beimengungen vor. Es bot Interesse zu prüfen, in wie weit diese Graduierung mit dem tatsächlichen inneren Wert der Ware, d. h. dem Gerbstoff- und Nichtgerbstoff-Gehalt übereinstimmt.

2) Bei dieser Gelegenheit sollten gleichzeitig von den Forstdirektionen der Vilayets, in denen Valoneaen vorkommen, Muster verschiedener örtlich definierter Herkunft eingefordert und analysiert und

¹⁾ Wagner-Paessler «Handbuch für die gesamte Gerbereichemie und Lederindustrie», 2. Band, S. 1197, Leipzig 1924.

Bergmann-Grassmann, «Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation», II. Band, 1. Hälfte, S. 280, Wien 1931.

Gnam, «Die Gerbstoffe und Gerbmittel», 2. Auflage, S. 194, Stuttgart 1933.

Gnam, «Taschenbuch für die Leder-Industrie», S. 130 Stuttgart 1940.

²⁾ Esat Muhlis, «Orman yetiştirme Fenni», S. 198, Istanbul 1925.

3) mit Valoneaen gleichfalls definierter Herkunft, die wir von befreundeter Seite aus Griechenland beschafften, bzgl. Gerbstoff-Gehalt verglichen werden, um Klarheit über den Wert, d. h. den Gerbstoffgehalt der Valoneaen verschiedener Herkunft zu bekommen.

4) Endlich war zu hoffen, dass bei der Untersuchung unseres umfangreichen Materials sich eine Aufklärung über den Zusammenhang zwischen den offenbar verschiedenen Sorten und Typen der Valonea-Eichen-Becher und ihren technisch interessierenden Gerbstoffgehalt ergeben würde. Es ist klar, dass ganz besonders dieses letztere Problem nur im Ursprungsland der Valonea lösbar ist.

1) Name, Aussehen der nativen Valoneaen.

Gerberische Bedeutung.

Der Name Valonea stammt aus dem Griechischen: $\beta\alpha\lambda\alpha\nu\omicron\varsigma$ = balanos, altgriechisch, was neugriechisch Valanos gesprochen wird und Eichel bedeutet. Heute nennt man die Valonea in Griechenland Βαλαυιδία = Valanidia. Der Name Valonea ist ganz international: Valonia englisch; Valonée französisch; Valonea deutsch; Valonia italienisch.

Im Türkischen sagt man im Inland: Palamut, was wohl auf das Altgriechische $\beta\alpha\lambda\alpha\nu\omicron\varsigma$ zurückgeht. Also auch das Türkische Palamut enthält, wie wir glauben, und hiermit wohl als Erste feststellen, denselben Stamm.

Bei der Frucht der Valonea liefernden Eichen hat der Gerberei-Chemiker 3 Bestandteile zu unterscheiden:

1) Die eigentliche Eichelfrucht, türkisch «Pelit». Sie enthält im normalen, gesunden Zustand nach unseren Untersuchungen - im Gegensatz zur Literatur - relativ wenig, nämlich nur 6 % Gerbstoff,

2) Die die Eichelfrucht tragenden Becher, türkisch «Kaba» mit durchschnittlich etwa 27 % Gerbstoff,

3) die grossen, auffallenden und schönen Schuppen dieser Becher. Sie werden international als «Trillo» im türkischen als

«Tirnak» = Fingernagel³⁾ bezeichnet und haben durchschnittlich 37 % Gerbstoff, sind also technisch besonders wertvoll.

Bei näherer Betrachtung der unverletzten Becher kann man bei den Schuppen deutlich 2 Arten unterscheiden:

Die eigentlichen, unteren «Becherschuppen», welche den Becher rundum bedecken und die oberen «Spitzenschuppen», welche am obren Rand der Becher sitzen und die Eichel vor der Reife umschlossen hielten. Diese 2 verschiedenen Schuppen sind nach Form, Lage und Gerbstoffgehalt von einander unterschieden. Die Spitzenschuppen lassen sich sehr leicht abbrechen, im Gegensatz zu den festsitzenden Becherschuppen.



Abbildung 1. Schematische Darstellung eines frisch geernteten Valoneabechers mit vorne abgebrochenen Spitzenschuppen.

Alle Abbildungen in Büchern und Zeitschriften, die wir kennen, geben nicht das richtige Bild der nativen Valonea, was ja wohl verständlich ist, da die spröden getrockneten Schuppen abbrechen, bis sie in das Laboratorium des europäischen Forschers gelangen. Einigermassen befriedigt die Zeichnung in H.R.

³⁾ I. Paessler, Collegium 1917 S. 280 schreibt in seinem ausführlichen Aufsatz «Valonea und Trillo» über diese Schuppen, dass sie im Türkischen als «Tirnar» bezeichnet werden und bemerkt: «Über die Abstammung dieses Wortes bestehen lediglich Vermutungen, etwas Bestimmtes konnte hierüber nicht in Erfahrung gebracht werden».

Procter: «The Principles of Leather Manufacture» ⁴⁾ und in J. G. Parker's Publikation: «Valonia, a visit to Smyrna and the Valonea district» ⁵⁾.

Die Valoneaen kommen in solchen Mengen, dass sie einen wesentlichen Handelsartikel bilden können, nur in der Türkei und in geringeren Mengen in Griechenland vor.

Berechnet man den Gehalt an Gerbstoff in den rohen Gerbmitteln und in den Gerbextrakten und stellt man nach der Höhe der Erzeugung - auf Gerbstoffe berechnet - eine Reihe auf, so steht die Valonea an 5. Stelle der gesamten Weltproduktion ⁶⁾.

Tabelle I.

Prozentuale Beteiligung der wichtigsten Gerbstoffe an der Weltproduktion.

1)	Ouebracho Extrakt	mit	34,1	%
2)	Kastanienholz Extrakt	»	17,8	%
3)	Mimosarinde	»	8,5	%
4)	Eichenrinde	»	6,9	%
5)	Valonea	»	4,6	%
6)	Myrobalanen	»	4,5	%
7)	Fichtenrinde	»	4,2	%
8)	Hamlockrinde	»	3,2	%
9)	Mimosaextrakt	»	2,5	%
10)	Gambir	»	2,2	%
11)	Eichenholzextrakt	»	1,9	%
12)	Katechu	»	1,6	%
13)	Mangroverinde	»	1,5	%
14)	Sumach	»	1,4	%

2) Die Bedeutung der Sortenfrage.

Jedem Land- und Forstwirt wird es ohne besondere Erörterung klar sein, dass die Sortenfrage bei der den Rohstoff liefernden Pflanze eine grosse Rolle spielt. Dies wird bei der Valonea besonders verständlich, wenn man die enormen Schwan-

⁴⁾ H. R. Procter «The Principles of Leather Manufacture», Figur 53, S. 259. London 1922.

⁵⁾ Vom Verfasser freundlichst überlassener Sonderdruck.

⁶⁾ C. Steyer «Produktion, Handel und Verbrauch pflanzlicher Gerbmaterien in der Weltwirtschaft», Ledertechnische Rundschau 1929, S. 279 und Doktor Dissertation S. 83, Erlangen 1929.

kungen zur Kenntnis nimmt, welche die ausländischen Laboratorien und Lehrbücher über den technisch interessierenden Gerbstoffgehalt der im Handel befindlichen Valoneen registrieren.

Tabelle II.
Gerbstoffgehalt der Valoneen des Handels.

Analysenmethode	Schüttelverfahren 7)	Filterverfahren 8)
Ungefähre Grenzen des Gerbstoffgehaltes	14 - 36 %	16 - 38 %
Durchschnittlicher Gerbstoffgehalt	27 %	29 %

Das Problem ist demnach, herauszufinden, welche Sorten an sich gerbstoffreiche Becher liefern, ferner ob der hohe Gerbstoffgehalt sortenspezifisch ist und bei der Vermehrung der Bäume durch den Eichel-Samen bestehen bleibt.

Dass es viele verschiedene Spezies, Subspecies, Varietäten, das heisst, «Sorten» von Valonea liefernden Eichen gibt, entnimmt man der botanischen und gerberischen Literatur. Die botanische Systematik und die Gerbereiliteratur vermitteln aber bisher keine Indizien dafür, welche von den vielen verschiedenen benannten Valonea liefernden Eichen die wertvollsten Becher haben.

Das zweibändige amerikanische Standardwerk von J. A. Wilson «The Chemistry of Leather Manufacture»⁹⁾ nennt als Herkunft der Valonea kurz *Quercus Aegilops*, «The turkish Oak». Das grosse englische Werk von H. R. Procter «Principles of Leather Manufacture»¹⁰⁾ erwähnt *Quercus Aegilops* «and probably other species. - *Qu. macrolepis*; *Qu. græca*; *Qu. ungeri*; *Qu. coccifera*».

7) Gerbereichemisches Taschenbuch (VAGDA-Kalender) S. 128, Dresden-Leipzig 1938.

8) Bergmann-Grassmann «Handbuch der Gerbereichemie u. Lederfabrikation» II 1. Teil, S. 16, Wien 1931.

9) I. A. Wilson «The Chemistry of Leather Manufacture», 11. Auflage, Band I. S. 408 New York 1928.

10) H. R. Procter «Principles of Leather Manufacture», S. 294 u. 296.

In Bergmann-Grassmann's viel bändigem Handbuch¹¹⁾ steht: «Als Stammpflanzen der Valoneaen werden Quercus Valonea, Quercus macrolopis und Quercus Aegilops genannt (Prantl). Es ist aber anzunehmen, dass auch Quercus græca K, Quercus oophera und Quercus ungeria Valoneaen liefern.»

Dieselben Angaben findet man in Gnamms Buch «Die Gerbstoffe und Gerbmittel.»¹²⁾

Auch die eingehenden botanisch systematischen Studien über Valonea liefernde Eichen des Eichenspezialisten O. Schwarz¹³⁾ und des griechischen Botanikers C. H. Diapoulis tragen nichts zur Lösung des technischen Problems bei. Schwarz verwendet die Bezeichnung Qu. Aegilops L. und Qu. macrolopis Ky als synonym.

Er unterscheidet aber eine ganze Anzahl anderer Species und Subspecies und berücksichtigt als Valonea liefernde Eichen die Cerreichen, Quercus Cerris L. mit den Ssp. Qu. austriaca (W.) Schw. und vor allem die Ssp. Qu. Tournefortii (W) Schw.^{14) 15)}.

Nach Diapoulis¹⁶⁾ gibt es nur eine einzige Valonea liefernde Eichen-Species nämlich Qu. Aegilops L., und er unterscheidet in dieser Species nur 2 Varietäten Qu. Macrolopis und Qu. Cretica Bald.

Wir dürfen angesichts dieser für den Technologen unbefriedigenden Sachlage je ein Zitat der deutschen und der englischen Gerbereiliteratur bringen, aus denen die Dringlichkeit der Lösung der Sortenfrage hervorgeht.

11) Bergmann-Grassmann, Handbuch d. Gerberei - u. Leder-Fabrikation, Band II/1, S. 14, Wien 1931.

12) Gnamms «Die Gerbstoffe u. Gerbmittel», S. 194, Stuttgart 1933.

13) O. Schwarz «Entwurf zu einem natürlichen System der Cupuliferen u. der Gattung Quercus L.», Notizblatt d. botanischen Gart. u. Mus. Berlin-Dahlem, Band XIII, No. 116, S. 19. (1936).

14) O. Schwarz, «Beiträge zur Flora Klein-Asiens. VI.» Die in der Türkei vorkommenden Bäume und Sträucher. Quercus L. Repertorium III. Band No. 53-57, S. 322/834, Berlin 1934.

15) O. Schwarz «Die Vegetationsverhältnisse West-Anatoliens.», Englers botanische Jahrbücher 67, S. 390 (1936).

16) Char. Diapoulis, «Quercus Aegilops L.», Extract du Bulletin agricole du ministère d'agriculture No. 5, Athen 1939.

«Es ist zu wünschen, dass diese Verhältnisse von berufener Seite endlich einmal klar gestellt werden und dass planmässig angelegte Untersuchungen über den Gerbstoffgehalt der von verschiedenen Arten stammenden Valoneaen ausgeführt werden. Hieraus würden sich voraussichtlich wertvolle Nutzenwendungen für die Lederindustrie ziehen lassen. Wenn festgestellt ist, dass eine bestimmte Art Früchte höchsten Gerbstoffgehalt liefert, so wird man in Zukunft bemüht sein, in den Heimatländern (Türkei und Griechenland) namentlich diese Art zu ziehen. Den Vorteil hiervon würden einerseits die Bewohner der Gebiete, in denen Valonea geerntet wird, andererseits die Verbraucher der Valonea, also die Lederindustrie haben.»¹⁷⁾

«One district produces a larger cup than an other, or it may be a different shaped cup. From one district one gets a Valonea which produces havy bloom and tane comparatively slowly, from an other a Valonea which gives little bloom but tanes rapidly.»¹⁸⁾

3) Das untersuchte Material.

Der grösste Teil des Materials wurde uns auf unsere Bitte von folgenden Stellen freundlichst zugesandt.

a) Von der General-Forst-Direktion des türkischen Landwirtschaftsministeriums in Ankara.

b) Von der Standardisierungs-Direktion des türkischen Handels-Ministeriums in Ankara.

c) Von der Gerbextrakt-Fabrik «Endustriyel Türk Anonym Şirketi İzmir».

d) Von dem Dozenten für Botanik an der Universität Athen, Herrn Dr. Charl. Diapoulis.

e) Von der griechischen Gerbextrakt-Fabrik E. N. Sourlangos, Ltd., Mytilene, Griechenland.

f) Endlich haben wir 2 frische Muster bestimmter Type von einem Baume aus dem Haci Kadin Tal bei Köçiören,¹⁹⁾

¹⁷⁾ I. Paessler, Collegium 1917, S. 271.

¹⁸⁾ J. Gordon Parker, «Valonea. A Visit to Smyrna and the Valonea district.» Tanner's yearbook 1912, S. 133.

¹⁹⁾ Wir dürfen bemerken, dass dieses bisher von Botanikern, Forstleuten und Chemikern völlig unbeachtete, bloss etwa 7 km nördlich von Ankara gelegene Vorkommen verschiedener und zum Teil qualitativ besonders hochwertiger, d. h. gerbstoffreiche Becher tragender Valoneabäume von uns im Oktober 1940 erstmalig zu Untersuchungszwecken herangezogen wurde.

Ankara selbst gesammelt und ein Muster gleichfalls authentischer Herkunft aus der Umgebung von Kalecik im Vilâyet Ankara frisch gepflückt erhalten.

Das türkische und ein Teil des griechischen Materials ist nur nach dem Herkunftsort, einige der Muster des botanischen Institutes der Universität Athen sind auch botanisch nämlich als *Quercus Aegilops* L. (Muster P 10/a; P 40; P 41) und als *Quercus Aegilops* Varietas *Macrolepis* aus Kreta (Muster P 11 a) bezeichnet.

Das gesamte uns zur Verfügung stehende Material umfasst 35 verschiedene Muster.

4) Die 3 verschiedenen Bechertypen des Materials.

Es zeigte sich nun, dass man in dem gesamten vorliegenden Material-sowohl dem eingetrockneten, per Post eingelangten, als auch vor allem in dem frisch gepflückten oder noch am Baume befindlichen-verschiedene Bechertypen beobachten kann, wobei weniger die Form oder Grösse der Becher als die Art und Lagerung der Schuppen das charakteristische Unterscheidungsmerkmal bilden. Die Unterscheidung in dem eingesandten Material ist sehr erschwert, da das Schuppenkleid dieser Becher mehr oder minder beschädigt einlangt.

Die 3 Typen sind folgendermassen charakterisiert:

Type I. (Vgl. Abbildung 2 und 3) Die Schuppen liegen meist wie bei einem Schuppenpanzer und in fast dachziegelartiger Deckung am Becher fest an. Auch die «Spitzenschuppen» sind nicht zurückgebogen oder gebogen sondern liegen fest an der Eichelfrucht an. Die unteren Schuppen sind meistens kurz, breit, stark und wenig profiliert. Dieser Typ entspricht der Zeichnung, die in der Arbeit von Dr. J. Gordon Parker: «Valonea, a visit to Smyrna and the Valonea district.»⁴⁸⁾ wiedergegeben ist.

Type II. (Abbildung 4). Die Schuppen sind zungenförmig und schon an der Basis des Bechers zurückgekrümmt. Sie sind vor allem viel zarter, ferner länger und an den Enden spitzer als die von Type I. Sie sind durch Ausbildung einer vertieft liegenden Mittelrippe und einer Umbiegung am Rande der

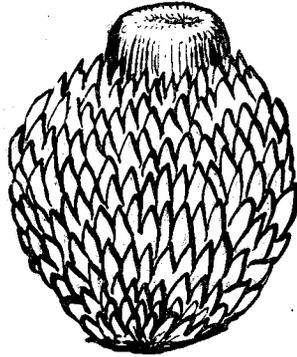


Abbildung 2 Typus I. Natürl. Grösse.

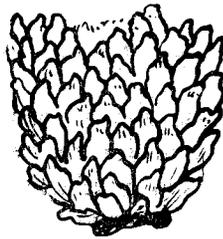


Abbildung 3 Häufige Schuppenbildung bei Typus I.

Schuppen stärker profiliert als Type I. Die obersten, die Eichel umgebenden Schuppen stehen im frischen Zustand hoch, liegen also weder an der Eichel an noch sind sie wesentlich zurückgekrümmt.

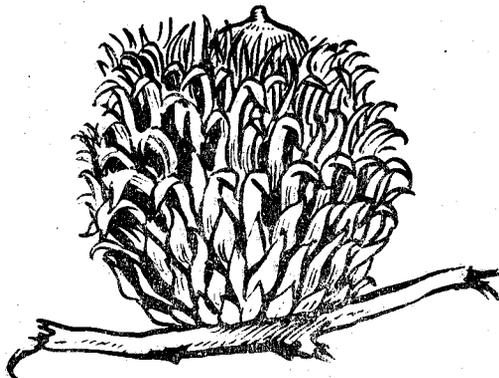


Abbildung 4 Typus II. Natürliche Grösse.

Type III. (Abbildung 5 und 6). Die Schuppen sind blattartig breit mit starker Mittelrippe und sehr fest-wie aus Holz

geschnitten. Sie sind noch mehr zurückgebogen als die von Type II und an der Spitze oft wie ein stylisiertes Akanthusblatt einge-



Abbildung 5 Typus III. Natürliche Grösse.

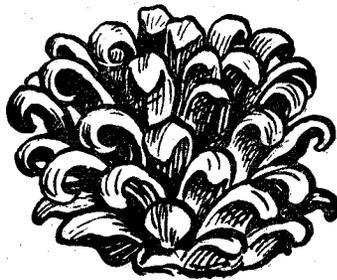


Abbildung 6 Typus III. Akanthusblatt artig gekrümmte Becherschuppen.

rollt. Viele dieser Becher sind von grosser Schönheit und erinnern an die reichen Kapitälé korinthischer Säulen des spätklassischen Altertums.

Zwischen diesen Typen gibt es gewisse Uebergänge. Bei Type I sind die Schuppen des Schuppenhelmes, als der sich der umgedrehte Becher dieser Type präsentiert, manchmal etwas hoch gehoben. Auch zwischen II und III sind Uebergänge bemerkbar. Aber immer ist die Zugehörigkeit zu Type I, II, oder III bei dem frischen Material leicht feststellbar.

5) Grösse und Typenzugehörigkeit.

Es bot Interesse zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zwischen Grösse, Gerbstoffgehalt und Art der von uns festge-

stellten Typen bestehe. Die Izmirer Valonea-Export-Kontrollstation berücksichtigt nämlich bei Auswahl und Graduierung der sogenannten «Typ-Numune» (Typen-Muster)²⁰⁾ neben Freiheit von Beimengungen, Farbe und spezifischem Gewicht auch die Grösse der Becher.

Tabelle III.

Tabelle für Auswahl der «Typen-Muster» der Valonea-Export Kontrollstation in Izmir, 1939.

Typen Bezhng. u. Qual. Abstuf.	Farbe pro Mille		Grösse pro Mille cm.			Gew. pro Mille		Besatz *)
	hell	dunkel	> 3,5	> 2,5	< 2,5	schwer	leicht	
I Krible	525	445	600	360	10	900	70	30
II Birsu	485	455	420	500	20	800	140	60
III Naturel I	385	560	380	475	40	600	295	105
IV Naturel II	240	585	280	485	60	450	375	175
V Engin	125	650	190	495	90	300	475	225

*) «Besatz» bedeutet: Eicheln, «Koruk» = unentwickelte, Rufus = verregnete Becher, Rinde, Zweige und sonstige Verunreinigungen.

Man müsste aus dieser Qualitätsabstufung schliessen, dass die grossen Becher mehr Gerbstoff enthalten sollten als die kleinen. Wir dürfen schon hier bemerken, dass unsere Analysen zeigen, dass dies nicht der Fall ist.

Für die Durchführung der Sieb-Analyse verfahren wir so, dass 1 kg eines sorgfältig gezogenen Durchschnittes der Muster zunächst auf einem Sieb aus starkem Messingdraht von einer Maschenweite von 3,5 cm im Quadrat ausgebreitet wurde. Das Sieb ist in einem 4 eckigen Kasten aus Sperrholz von 50 cm Länge und 40 cm Breite und 15 cm Höhe eingezogen. Dieses Metallnetz liegt etwa 8 cm über dem Boden und 7 cm unter dem oberen Rande des Kastens. Der Boden ist ausziehbar, d. h. er läuft in einer Nut, damit man mit Leichtigkeit die durch das Sieb fallenden Teile zur Wägung herausnehmen kann. Die Siebfläche von 50:40 cm ist für 1 kg Valonea grade gross genug. Die Siebung erfolgt durch nur 3 maliges kräftiges Rütteln. Ein längeres mehrmaliges Rütteln ist zu vermeiden, da es ein Abscheuern der Schuppen bewirkt. Der durch Sieb 1 fallende Anteil wird auf Sieb II mit Maschenweite 2,5:2,5 gebracht und wie beschrieben abgesiebt. Die drei verschiedenen Fraktionen werden auf 1 g genau gewogen.

²⁰⁾ Der Ausdruck «Typenmuster» hat nichts mit den von uns festgestellten Bechertypen zu tun.

Das Sieben in 3 Grössen gibt Gelegenheit, die Bechertypen zu beurteilen und erwies sich auch aus diesem Grunde als nützlich.

Die Siebanalyse ergab bei 7 Mustern unserer Sammlung besonders grosse Becher, d. h., diese 7 Muster überragten an durchschnittlicher Grösse auffallend die anderen Muster. Mehr als 50 % der Becher dieser Muster blieben auf dem 1. Sieb und der Anteil, der durch des 2. Sieb hindurchfiel, war nur gering.

Es handelt sich um die folgenden Muster:

No. 4 = P 33, Rufus aus Dursembey.

No. 17 = P 38, aus Urla.

No. 19 = P 39, aus Bergama.

No. 22 = P 6a, Qu. Aegilops aus Voniza in Griechenland.

No. 26 = P 41, » » » Chios » »

No. 27 = O11a, » » » Varietas Macrolepis aus
Griechenland.

Sieht man nun nach, ob ein Zusammenhang zwischen Grösse der Becher einseits und den von uns festgestellten Typen andererseits besteht, so kommt man zu einem negativen Resultat, denn von den 7 grossen Mustern gehören je 3 Stück einem gemisch von Type I und II an, ein Stück vorwiegend der Type III und 2 Stücke enthalten alle 3 Typen gleichmässig gemischt. Eine Regel, d. h. ein Zusammenhang zwischen Typen und Grösse der Becher ist demnach nicht zu bemerken.

6) Grösse der Becher und Gerbstoffgehalt.

In Tabelle IV sind 19 Muster, von denen wir einerseits die Grösse der Becher durch Siebanalyse und andererseits auch den Gerbstoffgehalt festgestellt haben, nach Gerbstoffgehalt geordnet, wiedergegeben. Wir bemerken, dass die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen sich auf die von Koruk und Fremdstoffen befreiten Becher beziehen. Wie aus einer alten Arbeit ²¹⁾ bekannt und von uns in Tabelle XIV dieser Arbeit auf S. 86 bestätigt wurde, sind die

kleinen, unreifen «Koruk» gerbstoffreicher als die zugehörigen entwickelten Becher.

Tabelle IV.

Grösse und Gerbstoffgehalt der von Koruk und Beimengungen befreiten Becher, nach Gerbstoffgehalt geordnet.
(Schüttelmethode)

Lauf. No.	Analysen No.	Bezeichnung	Grösse % (cm)			Gerbende Stoffe, lufttrockene Substanz %
			> 3,5	> 2,5	< 2,5	
1	P 19 a	Manisa	27	53	20	35,4
2	P 27 a	Qu. Aegilops (Kreta)	5	65	30	33,9
3	P 23 a	Antalya	49	20	31	31,8
4	P 2 a	Krible	18	44	38	31,1
5	P 29 a	Oedemiş	25	56	19	30,0
6	P 7	Mytilene	34	45	21	29,8
7	P 30 a	Manisa, Borlu	9	56	35	29,5
8	P 5	Birsu	10	52	38	28,7
9	P 9	Githyon (Griechenland)	12	43	45	28,4
10	P 18	Edremit	10	70	20	28,0
11	P 8	Astako (Griechenland)	9	46	45	27,8
12	P 10 a	Qu. Aegilops L. (Griechenland)	52	35	13	27,7
13	P 6 a	Kalecik	82	18	0	27,2
14	P 4	Naturel I	17	43	40	27,1
15	P 11	Qu. Aeg. L., Var. Macrolep. (Griechenland)	70	30	0	25,8
16	P 22 a	Edirne	35	46	19	25,5
17	P 3 a	Engin	3	39	58	25,4
18	P 17 a	Naturell II	2	36	62	25,0
19	P 43 a	Kalecik II (1940)	65	27	8	17,4

21) Eitner u. Jahn. «Der Gerber» Jahrgang 1879, S. 53, zitiert nach Paessler, Collegium 1917, S. 277.

Die Tabelle zeigt, dass die grossen Muster keineswegs durch hohen Gerbstoffgehalt ausgezeichnet sind. Man könnte eher das Gegenteil behaupten. (Vgl. insbesondere die grössten Typen Reihe 12, 13, 15 und 19 der Tabelle). Doch halten wir uns nicht für berechtigt, diesen Schluss auf Grund unseres vorliegenden Materials zu ziehen.

7) **Zusammenhang zwischen Herkunft und Bechertype der verschiedenen Muster. (Bechertype und Gerbstoffgehalt).**

Es stellte sich heraus, dass unser umfangreiches Material, so weit es uns von den verschiedenen amtlichen und privaten Stellen aus der Türkei und Griechenland mit Angabe der Herkunft der Muster zugesandt worden war, keinen zuverlässigen Aufschluss über botanische Typen liefern konnte. Die Muster enthielten niemals unvermischt nur einen der 3 Typen gemäss unseren Ausführungen und Abbildungen auf S. 68 u. 69. Es lagen stets Gemische vor. Eine Tatsache fällt allerdings auf, dass Type I vorherrscht und dass, wie sich aus unseren Analysen ergibt, die Muster, welche besonders reich an Type I sind, durchwegs hohen Gerbstoffgehalt zeigen. Das Muster unserer Gesamtsammlung P 19 a «Manisa» mit dem höchsten von uns festgestellten, sich dem Maximum der Literatur nähernden Gerbstoffgehalt (35,4 % gerbende Stoffe nach der Schüttelmethode), das uns die General-Forst-Direktion Ankara einsandte, enthält fast nur den «Schuppenpanzer Typ» I.

Die Ursache für dieses Versagen des eingesandten Materials ist leicht einzusehen. Offenbar wurden die stets mehrere Kilogramm enthaltenden Einzelmuster nicht von ein und demselben Baum sondern wahllos von verschiedenen Bäumen wenn auch wohl von einer bestimmten Gegend gesammelt. Unsere eigenen Wahrnehmungen an den von uns erstmalig zur Untersuchung herangezogenen Valonea-Vorkommen im Haci Kadin Tal, dicht bei Ankara, zeigen, dass auf engem Raum verschiedene Bäume mit verschiedenen Bechertypen vorkommen. Wir haben z. B. Baumpaare gefunden, die nach den Bechertypen bestimmt verschiedenen Sorten angehören, deren Kronen aber ein gemeinsames Laubdach bilden.

Unsere Kollektion zeigt uns, dass das Sortenproblem nur durch Sammeln frischer Muster von bestimmten Bäumen und

Analyse dieser authentischen Muster zu lösen ist. Wir dürfen schon hier bemerken, dass 3 solche Muster von uns analysiert wurden, nämlich eines vom reinen Typ I, Ernte 1940 aus dem Haci Kadintal und ein 2. Muster der Type I der gleichen Herkunft, Ernte 1944 und ein Muster des reinen Typus II von Kalecik Ernte 1940. Während beide Muster des Typus I den ganz hervorragend hohen Gerbstoffgehalt vom 32,7, bzw. 34,0 (lufttrockene Substanz, Schüttelmethode,) aufwiesen, ergab das Muster aus Kalecik, das den reinen Typus II zeigt, den nahe dem Minimum der Literatur liegenden Gerbstoffgehalt von nur 17,4 % (lufttrockene Substanz, Schüttelmethode).

8) Die angewandten Analysenmethoden.

Wir hielten uns an die auf den verschiedenen Kongressen der internationalen Leder-Industrie-Chemiker-Vereinigungen acceptierten Methoden (des IVLIC, Internationaler Verein der Leder-Industrie-Chemiker; der ISLTC, International Society of Leather Trades Chemists; und der ALCA, American Leather Chemists Association).

Die Erfahrungen, die wir mit unserem Material bei dieser Gelegenheit gemacht haben, sind erwähnenswert und sollen hier kurz mitgeteilt werden.

a) *Die Gerbstoff Extraktion.* Für diesen Zweck ist sowohl der «Koch-Extraktor» als der «Procter-Extraktor» zulässig. Wir haben anfangs mit dem bequemen Procter Auslauger gearbeitet, mussten aber feststellen, dass das Verschwinden der vorgeschriebenen Gerbstoff-Kontroll-Reaktionen (Gelatine- und Eisensalz-Probe) nach 2 stündiger Auslaugung bei der Kochextraktion prompter und zuverlässiger erfolgte als bei der Procter Extraktion. Es zeigte sich ferner, dass wohl die Nichtgerbstoffgehalte bei der vergleichweisen Anwendung der Koch- und der Procter Extraktion gute Uebereinstimmung zeigten, dass aber die Gerbstoffprozentage bei Auslaugung im Kochextraktor häufig die Fehlergrenze der Methode übersteigende höhere Zahlen als bei der Auslaugung im Procter Extraktor ergaben.

Es mag dies daran liegen, dass wir im Gegensatz zu J. G. Parker²²⁾ 2 Stunden auf 1 Liter und nicht 4 Stunden auf 2

²²⁾ J. G. P a r k e r, Journ. Soc. Leather Trades Chem. 13, 590 (1928) und Collegium 1929, 632. «Die Auslaugung fester Gerbmateriale mit dem Koch'schen und dem Procter'schen Apparat unter den gleichen Bedingungen».

Liter ausgelaugt haben. Auf alle Fälle sahen wir uns veranlasst, auf Grund unserer Erfahrungen bei unseren Analysen auf die Extraktionsmethode überzugehen, die in der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Sachsen ausgeführt wird. Diese Anstalt besitzt entsprechend der grossen Zahl der von ihr jährlich durchgeführten Gerbstoffanalysen, die sie bis zum Ausbruch des 2. Weltkrieges im Auftrage der verschiedensten Länder und Staaten auszuführen hatte, eine ausserordentliche Erfahrung auf dem Gebiete der quantitativen Gerbstoff-Analyse. Es ist die Koch-Extraktion und zwar die Auslaugung auf 1 Liter in 2 Stunden.

Es kann wohl sein, dass bei der labilen Natur unseres Valonea-Gerbstoffes der Luftzutritt im offenen Procter und die Verschiedenheit der Druckverhältnisse im Procter und in der im Gegensatz dazu völlig geschlossenen Kochapparatur Ursache für die Verschiedenheit des Ausfalles der Ergebnisse sind.

Erwähnenswert ist ferner Folgendes: Wir arbeiteten in einigen Vergleichsversuchen mit und ohne vorheriges Einweichen über Nacht. Dabei ergaben die Versuche ohne Einweichen über Nacht eine etwas grössere Menge Gesamttrockenrückstand (etwas über 1 %) als nach Einweichen über Nacht.

Dies zeigt, dass es bei unseren Valoneaen nicht gleichgültig ist, ob das Material nach längerer Weiche oder nicht eingeweicht zur Auslaugung gelangt. Da die Wahrscheinlichkeit besonders in warmen Klimaten gross ist, dass beim Einweichen und Stehen über Nacht Ellagsäure abgespalten wird, scheint unser Ergebnis durchaus verständlich. In Deutschland war nach den Regeln des IVLIC²³⁾ vorgeschrieben, nicht weniger als 12 und höchstens 18 Stunden kalt im Extraktor vorzuweichen. Im strikten Gegensatz dazu besagen die «Official methods of analysis» der International Society of Leather Trades Chemists § 18 «Extraction of solid tanning materials»:

Materials yielding aqueous infusions that deposit Ellag acid such as Valonea shall not be soaked over night in cold distilled water.

Wir haben uns deshalb in diesem Punkte bei unseren Versuchen an die Vorschrift der ISLTC gehalten.

²³⁾ Gerbereichemisches Taschenbuch, «VAGDA, Kalender», III. Auflage, S. 104, Dresden-Leipzig 1932.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch einige Versuche durchgeführt, um festzustellen, ob das früher einmal vorgeschlagene Erhitzen der gemahlten Valonea auf 105°C²⁴⁾, die als rein fermentativ angesehene Ellagsäurebildung im Verlauf der Analyse hintanhaltete. Dabei zeigte sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, dass dieses Erhitzen in dieser Form zwecklos und - wie dies auch international festgelegt wurde - zu verbieten ist²⁵⁾.

Für die Filtration der Gerbstofflösungen zwecks Bestimmung des Gesamtlöslichen und der gerbenden Stoffe haben wir anfangs mit der Filterkerze gearbeitet, sind jedoch alsdann zu der bequem zu handhabenden und nach dem IVLIC ebenfalls zulässigen Riessmethode übergegangen, da Vergleichsversuche ergaben, dass die Riessfiltration nur einen geringen Unterschied im Vergleich zur Kerzenfiltration und zwar stets in der gleichen Richtung ergaben. Das «Riessverfahren» das von vielen Sektions-Kommissionen der internationalen Vereine vor der «Kerzenmethode» bevorzugt²⁶⁾ wurde, hat vor allem den Vorteil, dass es mit den gewöhnlichen Einrichtungsgegenständen eines chemischen Laboratoriums durchgeführt werden kann.

Tabelle V.

Vergleich der Bestimmung des Gesamtlöslichen und der gerbenden Stoffe mit Filterkerzen- und Riess-Methode bei 4 Valonea-Mustern.

Lauf. No.	Inst. No.	Gesamtlösliches %		Gerbende Stoffe %		Gerbende Stoffe Differenz	
		Kerze	Riess	Kerze	Riess	Kerze u.	Riess
1	P 29/a	43,7	43,4	30,3	30,0	+ 0,3	
2	P 30/a	44,7	44,4	29,8	29,5	+ 0,3	
3	P 4/a	41,5	41,1	27,0	26,6	+ 0,4	
4	P 5/a	43,3	43,1	28,6	28,4	+ 0,2	

24) A. C. Blair «Die Extraktion von Gerbmitteln» «Kommissionsbericht 1933, Collegium 1934, 198 u. Aussprache, Collegium 1934, 307.

25) I. G. Parker u. A. Hervey, Collegium 1937, 317 u. F. Stather, Collegium 1937, 340 und 457.

26) G n a m m, «Gerbstoffe u. Gerbmittel», S. 98, Stuttgart 1933; es werden beide Verfahren als zulässig anerkannt.

Man sieht, dass eindeutig bei der Riess-Filtration immer etwas zu wenig gefunden wird. Dies entspricht den Beobachtungen anderer Autoren vor allen denen G. Baldraccos²⁷⁾, die gefunden haben, dass Kaolin mehr Nichtgerbstoffe zurückhält, d. h. adsorbiert als die Filterkerze, was auch theoretisch verständlich ist. Der Unterschied bei unseren Versuchen beträgt rund 0,3 % also «absolut» nur 1 % von Gesamtgerbstoffgehalt, während 2 % bei Doppelversuchen in der Hand eines Experimentators zulässig sind.

9) Die Gerbstoff-Analysen.

a) Analysen der von Beimengungen nicht befreiten, originalen Durchschnittsmuster der türkischen Standard-Valoneen.

Wir haben zunächst, um festzustellen, in wie weit die auf rein äusserlichen Merkmalen (vgl. Tab. III dieser Arbeit) beruhende Güteabstufung mit dem Gerbstoffgehalt der Ware zusammenhängt, direkt die Durchschnittsmuster, wie sie uns aus Izmir geliefert wurden, analysiert. Sie waren nicht von «Besatz» befreit, enthielten ausser den Bechern abgebrochenen Trillo, Koruks, Eicheln, Rinde u. s. w.

Tabelle VI.

Gerbstoffbestimmung nach der offiziellen Schüttelmethode der von der Export Kontrolle standardisierten türkischen Valoneen.

Qualitätsabstufung	Inst. No.	Bezeichnung	Gerbstoffe %		Lösl. Nichtgerbstoffe %	Unlösliches %	Wasser
			lufftr.	wasserfrei			
I	P 2	Krible	27,4	30,3	14,7	48,2	9,7
II	P 5	Birsu	28,2	31,0	13,9	48,9	9,0
III	P 4	Naturel I	27,3	30,3	14,1	48,6	10,0
IV	P 17	Naturel II	26,4	29,0	15,0	49,6	9,0
V	P 3	Engin	29,4	32,5	13,9	47,0	9,7
Durchschnitt			27,7	30,6	14,3	48,5	9,5
Minimum			26,4	29,0	13,9	47,0	9,0
Maximum			29,3	32,5	15,0	49,6	10,0

²⁷⁾ G. Baldracco, «Ueber einige Adsorptionserscheinungen, die beim Gebrauch von Kaolin auftreten. «Collegium 1935, S, 167

Tabelle VI zeigt, dass die vorliegenden 5 Durchschnittsmuster, welche die Export-Kontroll-Station in Izmir passiert haben, und die wir der Kontroll-Station in Izmir verdanken, als hochwertige Ware zu bezeichnen sind. Der Durchschnitt von 27,7 % übertrifft den in der Literatur verzeichneten Durchschnitt ⁷⁾ 27,0 %). Minimum und Maximum liegen sehr dicht bei diesem Durchschnitt.

Es fällt hingegen auf, dass die als beste Sorte «Krible» bewertete Ware geringeren Gerbstoffgehalt (27,4 %) als die schlechteste Sorte «Engin» (29,4 %) hat. Die Ursache dieses etwas überraschenden Ergebnisses ist folgende: Nach der Befreiung der Becher von beigemengten Eicheln und Trillo und sonstigem «Besatz» zeigt sich, dass die beste Sorte «Krible» 5 % Eicheln enthält, die den Gerbstoffgehalt des Musterns herabsetzen. Die schlechteste Sorte «Engin» enthält nur unwesentlich mehr Eicheln (6,7 %). Hingegen enthält das analysierte Engin-Muster 11,3 % sehr hochwertigen Trillo, der den Gerbstoffgehalt des Musters stark erhöht, während das Krible-Muster eine Beimengung von nur 7,5 % Trillo aufweist.

b) Analyse der von Beimengungen befreiten Becher der türkischen Standard-Valoneaen.

Dementsprechend ist das Ergebnis ganz anders, wenn wir aus den Standardtypen alle Beimengungen von den Bechern entfernen und nur die Becher mit den festsitzenden Becherschuppen («Kaba») analysieren.

Tabelle VII
Gerbstoff-Bestimmung (Schüttelmethode) der von Beimengungen befreiten Becher der türkischen Standard-Valoneaen.

Qualitäts- Abstufung	Inst. No.	Bezeichnung	Gerbstoffe %		Lösl. Nicht- gerbstoffe %	Unlös. %	Wasser %
			lufttr.	wasserfrei			
I	P 2/a	Krible	31,1	34,6	13,5	45,3	10,1
II	P 5/a	Birsu	28,7	31,5	14,7	47,8	8,8
III	P 4/a	Naturel I	27,1	29,5	14,5	50,2	8,2
IV	P 17/a	Naturel II	25,0	27,4	13,5	52,6	8,9
V	P 3/a	Engin	25,4	28,1	12,9	51,9	9,8
Durchschnitt			27,5	30,2	13,8	49,5	9,2
Minimum			25,0	27,4	12,9	45,3	8,2
Maximum			31,1	34,6	14,7	52,6	10,1

Aus Tabelle VII ist Folgendes zu entnehmen. Auch die von Beimengungen befreiten Becher, die keine übliche Handelsware darstellen, zeigen praktisch den gleichen Durchschnitt wie die in der vorigen Tabelle gekennzeichneten Valoneaen. Hingegen weichen Minimum und Maximum des Gerbstoffwertes nicht unwesentlich vom Durchschnitt ab. Sehr interessant ist es, dass die gereinigten Valoneaen Becher der Tabelle deutlich die Qualitätsabstufung zeigen, wie sie von der Kontrollstation beabsichtigt ist. Tatsächlich enthalten Krible und Birsu die grössten und hellsten Becher, die auch nach unserer groben Abschätzung die spezifisch schwersten sind. Die beiden qualitativ schwächsten Muster Naturel II und Engin, deren Gerbstoffwert unter dem Durchschnitt liegt, haben praktisch den gleichen Gehalt an gerbenden Stoffen. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenze.

c) Analyse der eingesandten Durchschnittsmuster griechischer Valoneaen.

Tabelle VIII enthält die Ergebnisse von 5 griechischen Originalmustern.

Tabelle VIII.

Gerbstoff-Bestimmung (Schüttelmethode) von Durchschnittsmustern griechischer Valoneaen.

Laufende No.	Inst. No.	Bezeichnung	Gerbstoff %		Lösl. Nichtgerbst. %	Unlösliches %	Wasser %
			lufttr.	wasserfr.			
1	P 7	Mytilene	30,6	34,2	13,5	45,3	10,5
2	P 8	Astako	26,3	29,5	14,3	48,6	10,8
3	P 9	Gythion	28,5	31,7	13,6	47,2	10,7
4	P 10	Qu. Aegil. L	32,0	35,6	14,3	43,6	10,1
5	P 11	Qu. Aegil. L Var. macrolepis	28,6	31,7	12,1	49,6	9,7
Durchschnitt			29,2	32,5	13,6	46,8	10,4
Minimum			26,3	29,5	12,1	43,6	9,7
Maximum			32,0	35,6	14,3	48,6	10,8

Zunächst sehen wir, dass die nicht weiter behandelten, d. h. originalen griechischen Muster einen höheren durchschnittli-

chen Gerbstoffgehalt aufweisen als die türkischen. Dies liegt wohl einmal daran, dass wir von unseren griechischen Freunden offenbar keine normalen Handelsprodukte sondern ausgewähltes Material erhielten²⁸⁾. Bei Herrn Dr. Diapoulis handelt es sich vor allem um Muster möglichst bestimmter botanischer Herkunft. Ausserdem aber enthielten, wie sich zeigte, die griechischen Muster bedeutend mehr losen, beigemengten Trillo und mehr Koruk als die türkische Ware. (Trillo: Türkei 8,6 % gegen Griechenland 11,9 %. Koruk: Türkei 11 % gegen Griechenland 22,5 %.

Endlich ist zu bemerken, dass unsere türkischen Valoneabecher des Handels bekanntlich durch Schlagen mit Stöcken künstlich der leicht abbrechenden Schuppen entkleidet werden, während an den von uns untersuchten griechischen Bechern offenbar diese Operation nicht geübt wurde.

d) Analyse der von Beimengungen befreiten griechischen Valonea-Becher.

Tabelle IX.
Griechische Valoneabecher.

Laufende No.	Inst. No.	Bezeichnung	Gerbstoff %		Lösl. Nichtgerbstoff %	Unlösliches %	Wasser %
			lufttr.	wasserfr.			
1	P 7/a	Mytilene	29,8	33,1	13,0	47,2	10,0
2	P 8/a	Astako	27,8	31,0	12,7	48,9	10,6
3	P 9/a	Gythion	28,4	31,6	13,2	48,2	10,2
4	P 10/a	Qu. Aegil.L.	27,7	30,6	12,8	49,8	9,7
5	P 11/a	Qu. Aegil.L. Var.					
		Macrolep.	25,8	29,3	12,4	49,8	12,0
Durchschnitt:			27,9	31,1	12,8	48,8	10,5
Minimum			25,8	29,3	12,4	47,2	9,7
Maximum			29,8	33,1	13,2	48,9	12,0
6	P 27/a	Qu. Aegilops, Kreta	33,9	38,0	13,0	42,2	10,9

²⁸⁾ Die griechische Valonea des Handels gilt im Allgemeinen als weniger hochwertig als die türkische. Vergleiche dazu H. R. Procter, «Principles of Leather Manufacture». S. 294, London 1922: «Best Smyrna contains up to 40 per cent. Greek 19 to 30 per cent., Candia valonias up to 41 per cent., and Caramanian (probably not Qu. Aegilops) 17 to 22 per cent. of tannins. «-(Es ist nicht ersichtlich, ob diese % Angaben sich auf das Schüttel-oder das Filter-Verfahren beziehen).

Tabelle IX zeigt, dass die von Beimengungen befreiten Becher einen niedrigeren Gerbstoffgehalt haben als die stark Trillo und Koruk haltigen Muster der Tabelle VIII, was demnach wohl begreiflich ist. Der Gerbstoffdurchschnittswert - 27,9 % - stimmt mit dem Durchschnittswert der türkischen Becher praktisch überein.

In Tabelle IX ist am Schluss unter laufender No. 6 ein von Herrn Dr. Diapoulis uns brieflich als «*Quercus Aegilops* aus Kreta» bezeichnetes Muster enthalten, das mittelgrosse, schön und gleichmässig geformte Becher mit reichem Schuppenkleid aufwies. (Vgl. auch Tab. IV dieser Arbeit). Dieses Muster zeigt besonders hohen Gerbstoffgehalt. Vielleicht handelt es sich um eine der von Diapoulis als *Quercus Aegilops Varietas Cretica* Bald. bezeichnete Valoneaen.²⁹⁾ Sie soll nach diesem Autor kleinere Früchte als die *Varietas Macrolepis* K. haben.

e) Analysen einiger nicht standardisierter türkischer Valonea Herkünfte.

Das Material wurde uns von der General Forst Direction in Ankara und den Forstdirektionen der Vilayets und von der Izmirer Extrakt Industrie mit der Bezeichnung des Ursprungsortes eingesandt.

²⁹⁾ Vgl. das in Fussnote 28 befindliche Zitat aus dem Buch von Procter, dem zufolge «*Candia valonias*» bis 41 % Gerbstoff enthalten sollen. *Candia* ist der besonders in Frankreich gebräuchliche Name für Kreta!

Tabelle X

Gerbstoff Bestimmung der Becher verschiedener türkischer Valonea Herkünfte (Schüttelmethode)

Laufende No.	Inst. No.	Bezeichnung	Gerbstoff %		Lösli. Nicht-gerbstoff %	Unlösliches o/o	Wasser %
			lufttr.	wasserfr.			
1	P 6/a	Ankara-Kalecik	27,2	30,8	14,2	46,8	11,8
2	P 18/a	Balıkesir-Edremit	28,0	30,8	15,5	47,5	9,0
3	P 19/a	Manisa	35,4	38,9	15,3	40,3	9,0
4	P 22/a	Edirne-Keşan	25,5	28,3	14,6	50,1	9,8
5	P 23/a	Antalya-Kaş	31,8	34,9	15,6	43,7	8,9
6	P 29/a	Izmit-Ödemiş	30,0	33,3	13,3	46,8	9,9
7	P 30/a	Manisa-Borlu	29,5	32,6	14,9	46,1	9,5
Durchschnitt:			29,6	32,8	14,8	46,9	9,7
Minimum:			25,5	28,3	13,3	40,3	8,9
Maximum:			35,4	38,9	15,6	50,1	11,8

In der Tabelle X sind nicht nur die bekannten «Izmirer Valoneen» sondern auch eine Valonea aus dem ariden Steppengebiet Zentral-Anatoliens (No. 1) und aus Thrazien (No. 4) enthalten. Das Muster aus dem Vilayet Ankara hält den üblichen Durchschnitt von 27 % gerbenden Stoffen, das aus dem thrakischen Vilayet Edirne liegt unter dem Durchschnitt. Bemerkenswert ist es, dass die in Tabelle X verzeichnete, nicht standardisierte Valonea durchschnittlich mit 29,6 % sehr wesentlich den Durchschnitt der standardisierten Ware (Tabelle IV und VII) und den der Literatur ⁷⁾ übertrifft. Desgleichen liegt das Maximum, welches No. 3 der Tabelle aus Manisa mit 35,4 % gerbenden Stoffen zeigt, weit über dem Maximum der Standardware und ist auch höher als die griechische Quercus Aegilops L. aus Kreta (Tabelle IX), und nähert sich mit 35,4 % dem Maximum der Literatur (36,0 %) ⁷⁾.

f) Analysen zweier selbst gesammelter Muster vom reinen Typus I aus dem Hacikadin Tal und eines noch frischen, von der Forstdirektion Kalecik gepflückten Musters vom reinen Typus II.

Es wurde bereits die Tatsache erwähnt, dass die an uns eingesandten Muster aus der Türkei und aus Griechenland stets Gemische verschiedener Bechertypen enthielten und zum Teil der Schuppen beraubt waren, was die sichere Typen - feststellung erschwerte. Einen zuverlässigen Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Valoneasorte und Gerbstoffgehalt konnte daher auf Grund unserer mitgeteilten Analysen nicht erwartet werden.

Die Sortenfrage kann nur durch Untersuchung selbst gepflückter Becher, die von Bäumen mit bestimmten Bechertypen stammen, gelöst werden. Entsprechende, gemeinsam mit dem Botaniker durchzuführende Arbeiten sind im Gange. Im Folgenden teilen wir aber jetzt schon die Analyse von 3 Mustern mit, von denen 2 aus dem Hacikadin Tal von Bäumen mit Bechern des reinen Typus I stammen und die Analyse eines Musters aus Kalecik, das den reinen Typus II an den noch nicht getrockneten d. h. frisch gepflückten, intakten Bechern aufweist.

Tabelle XI.

Gerbstoffbestimmungen der intakten Becher von 2 Mustern aus dem Hacikadin Tal vom Typus I und eines Musters von Kalecik vom Typus II.

Laufende No.	Bezeichnung	Gerbstoff %		Lösl. Nicht-Gerbstoff %	Unlösl. %	Wasser %
		lufttr.	wasserfr.			
1	Hacikadin Tal, Type I, Ernte 1940	32,7	36,7	11,4	45,7	10,2
2	Hacikadintal, Type I, Ernte 1944	34,0	38,9	12,9	40,5	12,6
3	Kalecik, Typus II, Ernte 1940	17,4	19,5	12,7	59,8	10,6

Man entnimmt dieser Tabelle in eindeutigster Weise, dass wir es bei dem Typus I, wie wir dies auch schon bei den vorher mitgeteilten Analysen vermutet haben, mit der hochwertigen Valonea zu tun haben. Die beiden Analysen der Becher aus dem Hacikadin Tal repräsentieren eine bezgl. Gerbstoffgehalt weit

den Durchschnitt überragende Ware, die den besten Qualitäten der «Izmirer Valoneaen» aus dem Ege Gebiet zu mindestens gleich ist. Es ist gewiss interessant, dass die bisher nicht beachteten Valoneaen in der Hochsteppe der Umgebung von Ankara, etwa 1000 m über dem Meere, solch hervorragende Eigenschaften besitzen.

Nicht minderes Interesse bietet es, dass hingegen die an sich schön ausgebildete Valonea des Typus II von Kalecik mit ihrem Gerbstoffgehalt von bloss 17,4 % fast die untere Grenze der Literatur ⁷⁾ erreicht.

Es bot Interesse, die einzelnen Becherbestandteile der intakten Früchte getrennt, auch unter Unterscheidung von Basis- und Spitzenschuppen (vgl. Abbildung 1), zu analysieren. Eine derartige, die einzelnen anatomischen Bestandteile unterscheidende Analyse liegt bisher in der Literatur der Valonea nicht vor.

Tabelle XII.

Gerbstoff-Analyse der verschiedenen Bestandteile von Valonea-Bechern eines Baumes vom Typus I des Hacikadin Tales, Ernte 30. X. 1940 (Schüttelmethode)

Lauf.	Inst. No.	Bestandteil	% Anteil v. kompl. Bechern	% Gerbstoff		Nichtgerbstoffe	Unlösl.	Wasser
				lufttr.	wasserfr.			
1	P 45/e	Kompl. Becher	100	32,7	36,7	11,4	45,1	10,8
2	P 45/a	Handelsbecher	77,5	32,1	36,7	10,6	45,1	12,2
3	P 45/d	Schuppenfr. Becher	41,2	27,5	31,3	12,6	49,2	10,7
4	P 45/c	Becher-Schuppen	44,2	40,4	45,3	14,6	34,2	10,8
5	P 45/b	Spitzen-Schuppen	14,6	36,1	41,1	14,7	36,9	12,3

Bemerkenswert an den Ergebnissen dieser Untersuchung ist, dass das Schuppenkleid dieser intakten Becher nicht weniger als 58,8 % der kompletten Cupula ausmacht. ³⁰⁾ Es zeigt sich

³⁰⁾ M. Bergmann, «Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation» II., 1. Teil, S. 16, Wien 1931 vermerkt das Verhältnis Becher : Schuppen : Eiheln = 50 : 30 : 20.

ferner, dass die unten feststehenden Becherschuppen mehr Gerbstoff enthalten als die leicht abbrechenden Spitzenschuppen. Selbst die nackten, d. h. mit Messer und Feile ganz schuppenfrei gemachten Becher dieser hervorragenden Valoneasorte haben einen das Mittel der Exportvaloneaen übersteigenden Gerbstoffgehalt, nämlich 27,5 %. Als «Handelsbecher» (2. Reihe der Tabelle) bezeichnen wir die durch Abschlagen der leicht entfernbaren Schuppen beraubten Becher.

g) Gerbstoffgehalt von türkischem und griechischem Trillo.

Schon aus Tabelle XII entnimmt man, dass die Schuppen, der «Trillo» einen wesentlich, höheren Gerbstoffgehalt als die zugehörigen Becher aufweisen. Der relativ höhere Gerbstoffgehalt des Trillo ist bekannt und wird durch unsere Analysen in der folgende Tabelle bestätigt.

Tabelle XIII.

Gerbstoffbestimmung türkischer und griechischer Trillomuster (Schüttelverfahren).

Lauf. No.	Inst. No.	Bezeichnung	Gerbstoff %		Lösl. Nichtgerbstoff %	Unlös. %	Wasser %
			lufttr.	wasserfr.			
1	P 21	Rufus-Tirnak	33,9	37,6	14,4	41,9	9,8
2	P 14	Kaba II. Trillo	33,7	36,2	17,5	39,2	9,6
3	P 13	Kaba I. Trillo	41,9	46,7	18,6	19,2	10,3
4	P 11	Manisa Tirnak I	49,1	54,0	16,2	25,7	9
		Durchschnitt aus allen griechisch. Mustern	41,7				
5	P 44	Qu. Aeg. Var. Cretica, Trillo		47,0	17,3	29,2	11,3
6	P 27	Qu. Aeg. Var. Cretica, Trillo	42,3	48,2	17,7	27,7	12,3

Man sieht, dass sogar die minderwertige Rufusware (Reihe I der Tabelle) fast 34 % Gerbstoff aufweist. Bemerkenswert ist, dass die von der Forstdirektion Manisa eingesandte Valonea vom Typus I, die gemäss Tabelle X, Reihe 3 den höchsten Gerbstoffgehalt unserer Kollektion aufwies, mit einem Gerbstoffgehalt ihres Trillo von 49,1 % (Reihe 4 der Tabelle XIII) den

maximalen Gerbstoffgehalt der Literatur, der 47 % beträgt, übertrifft. ³¹⁾

h) Der Gerbstoffgehalt der unreif vertrockneten Valonea-Becher, der «Koruk».

In einer alten Arbeit des Schrifttums von Eitner und Jahn ²¹⁾ ist festgestellt worden, dass die unentwickelten Früchte, die sogenannten Koruk einen höheren Gerbstoffgehalt als die Becher des Handels haben. Wir haben, um dies zu kontrollieren, von allen 5 in dieser Arbeit untersuchten türkischen Standardmustern die in den Mustern befindlichen Koruk gesammelt und von ihnen ein Durchschnittsmuster analysiert und mit dem Durchschnittswert der Becher dieser 5 gleichen Muster verglichen. Ausserdem wurde das Muster der Forstdirektion Edirne (Keşan) unter Vergleichung der Koruk und Becher geprüft.

Tabelle XIV.

Gerbstoffgehalt von Koruk im Vergleich zu Bechern.
Schüttelverfahren.

Lauf. No.	Bezeichnung	Gerbstoffgehalt %		Nichtgerbsto %		Wasser	
		Becher	Koruk	Becher	Koruk	Becher	Koruk
1	Durchschnitt aller türkisch. Standards	27,5	30,0	13,8	12,6	9,2	10,0
2	Edirne (Keşan)	25,5	33,7	14,6	10,7	9,8	10,6

Der Befund bestätigt die alte Literaturstelle.

Zusammenfassung.

1) Die türkische Export-Kontroll-Station in Izmir nimmt die Graduierung und Bewertung der Export Valoneaen nach rein physikalischen Gesichtspunkten vor. (Beurteilung der Farbe und Grösse der Becher, Schätzung des spezifischen Gewichtes, Zulassung von Beimengungen). Es wird auf Grund von Gerbstoff-Analysen festgestellt, dass diese von geübten Experten ausgeübte Methode tatsächlich die Garantie für eine Standardware bietet, die dem durchschnittlichen Gerbstoff-Gehalt der gerbereiche-

³¹⁾ Gerberreichemisches Taschenbuch «VAGA Kalender» S. 128, Dresden-Leipzig 1938.

mischen Literatur (ca. 27 % Schüttelverfahren) an gerbenden Stoffen entspricht. Die in dieser Ware gefundenen Gerbstoff-Minima- und Maxima (26,4 und 29,3 %) lagern sich dicht um die in dieser Arbeit gefundene Durchschnittszahl von 27,7 % gerbenden Stoffen.

2) Die von der Kontroll-Station in Izmir festgestellte Abstufung in 5 verschiedene Qualitäten (Krible, Birsu, Naturell I, Naturell II, Engin) konnte durch die Gerbstoff-Bestimmung in den originalen Standardmustern, die Beimengungen von Eicheln, Trillo, Koruk und Verunreinigungen enthielten, nicht bestätigt werden. Nach Befreiung der genannten 5 verschiedenen «Typenmuster» («Typnumune») von diesen Beimengungen ergab jedoch die Analyse der reinen Becher fast lückenlos die oben gekennzeichnete Qualitätsabstufung, wobei die Becher der besten Sorte «Krible» durchschnittlich 31,1 %, die beiden schlechtesten Sorten Naturell II und Engin 25,0, bzw. 25,4 % Gerbstoff aufwiesen.

3) Die Analysen griechischer, vom botanischen Institut der Universität Athen und der Gerb-Extrakt-Fabrik E. N. Sourlangos Ltd, Mytilene, eingesandter Muster ergaben einen etwas höheren Gerbstoff-Gehalt als die türkische Standardware. Dieses der Gerbereiliteratur widersprechende Ergebnis ist offenbar durch Auswahl besonders schöner und nach Möglichkeit botanisch definierter Muster von Seiten der griechischen Einsender veranlasst.

4) Die Analyse von 19 von Beimengungen befreiter Muster verschiedener Herkunft aus der Türkei und Griechenland zeigt, dass kein Zusammenhang zwischen Grösse und Gerbstoff-Gehalt der Becher besteht. Es ist demnach nicht gerechtfertigt, die Grösse der Becher als einen Wertmasstab anzunehmen.

5) Analysen von Valoneaen verschiedener örtlich definierter Herkunft, welche von Seiten der Forstdirektionen der Valonea produzierenden Vilayets zur Verfügung gestellt wurden, ergaben einen den Durchschnitt wesentlich übersteigenden Gerbstoffgehalt (29,6 %). Die Becher eines von der General-Forst-Direktion in Ankara eingesandten Musters mit der Bezeichnung Manisa wiesen den ausserordentlich hohen Gerbstoff-Gehalt von 35,4 % auf. Der dieser Sorte zugehörige Trillo zeigte einen das Maximum der Literatur wesentlich übersteigenden Gerbstoffgehalt von 49,1 %.

6) Die Beobachtung der Becher- und Schuppenformen an dem eingesandten Material und vor allem die am Baume beobachteten Formen der frischen Valoneaen des Haci Kadin Tales bei Ankara lassen 3 deutlich verschiedene Bechertypen erkennen. Es sind also offenbar wenigstens 3 unterscheidbare «Sorten» feststellbar. Die Analysen ergaben, dass die als «Typus I» charakterisierbare Sorte besonders hohen Gerbstoffgehalt hat. Ein frisches äusserlich schönes, deutlich als Typus II gekennzeichnetes Muster aus Kalecik ergab hingegen den besonders niedrigen Gerbstoff-Gehalt von 17.1 %.

Durch derartige an frisch gepflücktem Material fortzusetzende Untersuchungen soll die noch immer ungelöste, praktisch wichtige Frage über den Zusammenhang von Sorte und Gerbstoff Gehalt der Valoneaen geklärt werden.

Wir möchten nicht verfehlen, der General-Forstdirektion des Landwirtschafts Ministeriums and der Standardisations-Direktion des Handels Ministeriums in Ankara, der Endustriel Türk Anonim Şirketi Izmir, dem Dozenten für Botanik an der Universität Athen, Herrn Dr. Charl. Diapoulis und der griechischen Gerbextrakt-Fabrik E. B. Sourlangos Ltd., Mytilene für Uebersendung von Mustern zu danken. Herrn Professor Dr. Rohde von der Universität Ankara und Frau Dr. Irmgard Rohde sind wir für philologische Beratung, Herrn Ratip Tahir für die 5 Zeichnungen nach den frischen Originalien der Valonea-Becher und Herrn Aziz Alpaut für analytische Beihilfe zu Dank verpflichtet.

(Manuskript eingegangen am 15. V. 1948)