Der laugige Geruch.

Von

M. von Frey (Würzburg).

(Mit 1 Textfigur.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über den Geschmack von Laugen, die ich im Frühjahr 1898 ausführte, bemerkte ich, dass es genügt, die verdünnte Lauge in den Mund zu bringen, um die Empfindungen der Süsse, der Bitterkeit und (bei höherer Konzentration) des Brennens herbeizuführen, dass dagegen der eigentlich laugige Geschmack in der Regel erst beim Schlucken der Lösung deutlich hervortritt. Dies brachte mich auf die Vermutung, dass die letztere Empfindung nicht durch den Geschmack, sondern durch den Geruch vermittelt werde. Die Wiederholung des Versuchs mit verschlossener Nase ergab denn auch, dass der Lösung das „Laugige“ fehlte, während ihre übrigen Qualitäten ungeschmälert fortbestanden.

Seitdem habe ich die Beobachtung von Zeit zu Zeit weiter verfolgt und über dieselbe in der Sitzung der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg vom 10. Juli 1902 sowie auf der Naturforscher-Versammlung zu Cassel 1903¹⁾ in Kürze berichtet. Die nachfolgende kleine Studie, in der ich die bisherigen Ergebnisse zusammenfasse, erlaube ich mir Herrn Prof. Hering darzubieten in dankbarer Erinnerung an die Jahre 1895—1897, in denen er meinen Arbeiten jede nur wünschenswerte Förderung zuteil werden liess.

Die Rolle des Geruchssinnes bei der Wahrnehmung des sogenannten laugigen Geschmacks ergibt sich aus folgendem höchst einfachen Versuch. Man verschliesse die Nase mit einer Klemme und bringe 10 ccm einer Natronlauge $\frac{1}{100}$ normal = 0,4 g im Liter in den Mund. Es ist gleichgültig, ob die Lösung Zimmer- oder Körpertemperatur hat. Die Lösung schmeckt auf der Zungenspitze süß,

1) Verhandlungen 1903 Bd. 2 S. 409.

auf dem Zungenrunde schwach bitter; nur angedeutet ist eine brennende Empfindung und bei Bewegungen der Zunge das Gefühl von Glätte. Beim Verschlucken der Lösung kommt kein neuer Eindruck hinzu. Öffnet man jetzt die Nasenklemme, so tritt der laugige Geschmack hervor, um so deutlicher, je früher nach dem Schlucken die Nase freigegeben wird. Es liegt demnach hier eine Geruchsempfindung vor, und es ist nur folgerichtig, nicht von einem laugigen Geschmack, sondern von einem laugigen Geruch zu sprechen. Die Laugen, d. h. die reinen Metallhydroxyde, sind, wie jedermann weiss, an sich geruchlos. Die Wirkung auf den Geruch entsteht erst aus

ihrer Berührung mit den Wänden der Mundhöhle und des Rachens. Man kann eine solche Geruchsempfindung eine sekundäre nennen. Ein anderes Beispiel für einen sekundären Geruch ist der metallische, der entsteht, wenn gewisse an sich geruchlose Metallsalze mit den Schleimhäuten in Berührung kommen. Ich habe darüber an der angeführten Stelle kurz berichtet, und seitdem hat, unabhängig von mir, auch Herlitzka dieselbe Beobachtung gemacht¹⁾.

Zum Verschluss der Nase verwende ich eine Klemme von nebenstehender Form. Sie ist aus Messingdraht gebogen und an ihren Enden mit kurzen Stücken eines dickwandigen Kautschukschlauches überzogen. Es ist nicht vorteilhaft, die Klemme kräftig federnd und damit den Verschluss der Nase dicht zu machen, weil dann beim Schlucken unangenehme Empfindungen in den Ohren entstehen. Es genügt, die Nase so weit zu verschliessen, dass es mit Anstrengung noch möglich ist, Luft hindurchzutreiben.

Die Unabhängigkeit des laugigen Geruchs von den begleitenden Geschmacksempfindungen lässt sich nicht nur durch den obigen Versuch, sondern auch durch die Schwellenbestimmung zeigen. Wie oben erwähnt, ist bei $\frac{n}{100}$ NaOH die bittere Komponente (und die brennende Empfindung), die höheren Konzentrationen zukommt, fast völlig verschwunden; der süsse Geschmack hält sich bis ungefähr $\frac{n}{500}$.

1) Archivio di Fisiol. vol. 5 p. 217. 1908.

während der laugige Geruch, wenn auch schwach, bei $\frac{n}{800} - \frac{n}{1000}$ (50—40 mg im Liter) noch unzweifelhaft vorhanden ist. Für diesen Versuch empfiehlt es sich, das destillierte Wasser, mit dem die Lösung hergestellt und natürlich auch verglichen werden soll, vorher einige Zeit auszukochen und dann in Flaschen mit eingeriebenen Glasstopfen aufzubewahren, da das gewöhnliche destillierte Wasser wohl stets den Versuch störende Wirkungen auf den Geruchssinn ausübt.

Der laugige Geruch kommt nicht nur den Hydroxyden der Alkalimetalle zu; er findet sich auch bei ihren primären und sekundären Karbonaten, bei den Hydroxyden der Erdalkalien und beim Ammoniak. Versuche mit einigen organischen Basen, wie Anilin, Pyridin und Piperidin, haben mir kein Ergebnis geliefert, weil der Eigengeruch dieser Stoffe zu sehr stört. Von den Hydroxyden der Erdalkalien habe ich die des Baryum und Calcium in $\frac{n}{500}$ Lösungen geprüft und sie beim Verschlucken schwach, aber deutlich laugig riechend gefunden. Ich habe mich ferner überzeugt, dass eine Aufschwemmung von Magnesiumoxyd in Wasser von 40° eine Lösung gibt, die sehr schwach aber unzweifelhaft laugig riecht. Nach E. Schmidt¹⁾ löst sich ein Teil MgO in 55 368 Teilen Wasser, was einer Konzentration von ungefähr $\frac{n}{1600} \left(\frac{\text{Mg(OH)}_2}{2} \right)$ entspricht. Die Angabe bezieht sich wohl unzweifelhaft auf Zimmertemperatur; wie viel sich bei 40° löst, ist nicht bekannt, kann aber leicht das Doppelte und mehr betragen.

Die den genannten Lösungen gemeinsame Wirkung muss auf einer ihnen übereinstimmend zukommenden Eigenschaft beruhen, als welche nur ihre alkalische Reaktion, d. h. ihr Gehalt an OH-Ionen in Betracht kommen kann. Bestimmt man für einige der Lösungen die Schwellenwerte oder auch solche Konzentrationen, für welche der laugige Geruch gleich stark erscheint, so ergibt sich folgendes:

KOH und NaOH haben die gleiche Schwelle von $\frac{n}{800}$ bis $\frac{n}{1000}$, und Lösungen von gleicher molekularer Konzentration besitzen auch merklich dieselbe Stärke des laugigen Geruches. Dies entspricht

1) Pharmazeut. Chemie Bd. 1 S. 717. 1898.

der stets parallel gehenden Dissoziation der beiden Stoffe. Für Na_2CO_3 liegt die Schwelle etwa bei $\frac{n}{400}$. Da bei dieser Verdünnung die hydrolytische Spaltung des Salzes jedenfalls eine sehr weitgehende ist, darf das Leitvermögen als Maass für die Konzentration der Hydroxylionen benutzt werden. Das Äquivalent-Leitvermögen einer $\frac{n}{500}$ Lösung von Na_2CO_3 verhält sich nach Kohlrausch und Holborn¹⁾ zu dem des NaOH nahezu wie 1 : 2, was den angeführten Schwellenwerten genügend entspricht. Versuche mit verdünnten Lösungen von Ammoniak haben mir keine eindeutigen Ergebnisse geliefert, weil der dem Stoffe eigentümliche ammoniakalische oder pyridinartige Geruch mit dem laugigen in Wettstreit tritt. Immerhin lässt sich feststellen, dass die Schwelle des laugigen Geruchs beim Ammoniak höher liegt als bei der Natronlauge, wie auf Grund des Leitvermögens erwartet werden muss. Als ein weiterer Beweis für die Bedeutung der Hydroxylionen für die Entstehung des laugigen Geruchs kann die Erfahrung dienen, dass die sehr verdünnten Laugen, welche den Schwellenreiz darstellen, beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit ihre Wirksamkeit einbüssen. Offenbar genügt die Kohlensäure der Zimmerluft, die Dissoziation so weit zurückzudrängen, dass die Lösung für den laugigen Geruch unterschwellig wird.

Es entsteht nun die Frage, welcher bei der Einwirkung der Laugen auf die Schleimhaut auftretende Stoff für den laugigen Geruch verantwortlich zu machen ist. Laugen spalten, wie Nasse zuerst gefunden hat, leicht Ammoniak aus Eiweisskörpern ab. Der folgende Versuch lehrt, dass die menschliche Oberhaut sich ebenso verhält. Verreibt man einige Tropfen einer $\frac{n}{5}$ oder $\frac{n}{10}$ Natronlauge zwischen den Handflächen, wobei das bekannte Gefühl öligler Glätte entsteht, so kann man unmittelbar hinterher durch den Geruch das gebildete Ammoniak wahrnehmen. Bringt man einen in Salzsäure getauchten Glasstab in die Nähe der Handfläche, so sieht man, am besten vor dunklem Hintergrund, den Salmiaknebel. Ein mit farblos-er Phenolphthaleinlösung befeuchtetes Uhrglas über die Handfläche gestülpt, zeigt bald eine rötliche Färbung.

Der laugige Geruch ist indessen nicht einfach ein Geruch nach

1) Kohlrausch und Holborn S. 159. Leipzig 1898.

Ammoniak. Dies zeigt sich, wie oben erwähnt, beim Verschlucken verdünnter Ammoniaklösungen (etwa $\frac{n}{100}$), wobei der (schwache) laugige Geruch von dem eigentlich ammoniakalischen, pyridinartigen sehr wohl unterschieden werden kann. Ich verrührte nun in einem Uhrglas eine kleine Menge Speichel mit einigen Tropfen $\frac{n}{10}$ Natronlauge, erhielt bei Annäherung eines in Salzsäure getauchten Glasstabes wieder die Salmiaknebel, fand jedoch, dass die Flüssigkeit nicht nach Ammoniak, sondern nach Heringslake roch. Die Wiederholung des Versuchs mit dem Speichel einiger anderer gesunder Personen lieferte das gleiche Ergebnis. Der flüchtige Stoff muss demnach ein methyliertes Ammoniak sein. Man muss annehmen, dass dasselbe im Speichel vorgebildet, d. h. in salzartiger Bindung vorhanden ist und nicht erst aus einer Vorstufe abgespalten zu werden braucht. Hierfür spricht, dass der erwähnte Geruch sofort nach Zusatz der Lauge auftritt und sehr bald an Intensität verliert.

Ist man einmal auf diesen schwachen Geruch nach Heringslake aufmerksam geworden, so wird man unschwer erkennen, dass der laugige Geruch mit demselben übereinstimmt oder doch ihn als wesentlichsten Bestandteil enthält. Am überzeugendsten gestaltet sich der Vergleich in folgender Form: Man bereitet sich

1. eine Lauge von so grosser Verdünnung, dass sie für den Geschmack nahezu oder völlig unwirksam ist, aber den laugigen Geruch erzeugt,
2. eine Lösung von Trimethylaminchlorid 1:10 000 und verdünnt sie so lange, bis sie beim Verschlucken eine gleichstarke Geruchsempfindung auslöst wie die Lauge.

Die fraglichen Konzentrationen liegen für mich bei $\frac{n}{500}$ für die Lauge, und bei 1:100 000 für das Chlorid des Trimethylamins. Letzteres ist natürlich in dieser Verdünnung zu einem guten Teile hydrolytisch in die freie Base gespalten. Der beim Verschlucken der beiden Lösungen auftretende und sehr bald wieder schwindende Geruch ist für mich nicht zu unterscheiden. Herr Dr. Ackermann der sich freundlicherweise zu einem (unwissentlichen) Versuch erbot, fand ebenfalls die beiden Geruchsempfindungen übereinstimmend.

Es handelt sich schliesslich noch um die Frage, ob das methylierte Ammoniak ein ursprünglicher Bestandteil des Speichels ist,

oder ob es in der Mundhöhle entsteht und sich dort erst dem Speichel beimischt. Um hierüber Klarheit zu erhalten, habe ich die folgenden Versuche ausgeführt:

1. Ich setzte in den Wharton'schen Gang eines Hundes eine Kanüle, reizte die Chorda, sammelte den ausfliessenden Speichel und versetzte ihn sowohl frisch wie nach 48stündigem Stehen mit verdünnter Lauge; er blieb in beiden Fällen geruchlos.

Von demselben Hunde wurden mit einer Pipette einige Tropfen des gemischten Mundspeichels aufgesogen; sie gaben nach Zusatz der Lauge sofort den Geruch nach Heringslake.

2. Ich führte ein Neusilberröhrchen von 1,1 mm äusserem Durchmesser in den Stenon'schen Gang meiner linken Wange, sammelte den hervortretenden Speichel auf einem Uhrglase und verührte ihn mit $\frac{n}{10}$ NaOH. Er blieb geruchlos.

Mein gemischter Mundspeichel gibt, ebenso wie der anderer Personen, unter den gleichen Bedingungen jedesmal den Geruch nach Heringslake.

Hieraus folgt, dass das methylierte Ammoniak in der Mundhöhle entsteht und sich dort dem Speichel beimischt.

Unlängst haben Ackermann und Schütze den experimentellen Beweis erbracht¹⁾, dass das Bacterium prodigiosum Trimethylamin aus Cholin bzw. Lecithin abspaltet; Methylamin ist als Produkt desselben Bakteriums schon früher von Scheurlen²⁾ nachgewiesen worden.

In nächster Beziehung zu den hier mitgeteilten Beobachtungen stehen die Befunde von Zweifel³⁾, welcher das Vorhandensein von Trimethylamin in dem Scheidensekret und in der Waschflüssigkeit der äusseren Genitalien bei normalen Schwangeren nachweisen konnte. Takeda⁴⁾ hat mit einem von Kutscher angegebenen Verfahren, menschlichen Harn auf Trimethylamin untersucht und hält dessen Anwesenheit im frischen Harn für zweifelhaft, während seine Entstehung bei der ammoniakalischen Gärung des Harns

1) Zentralbl. f. Physiol. Bd. 24 Nr. 6 S. 210. 1910.

2) Arch. f. Hygiene Bd. 26 S. 27. 1896.

3) Arch. f. Gynäkol. Bd. 12 S. 39. 1877; Bd. 18 S. 359. 1881; Bd. 81 S. 361. 1887.

4) Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 129 S. 82. 1909.

sichergestellt ist. Hier sei auch an den Geruch nach Heringslake erinnert, der entsteht, wenn das Smegma praeputii mit Seife entfernt wird. In allen diesen Fällen handelt es sich um Zersetzungs Vorgänge, die durch Desinfektion unterdrückt oder eingeschränkt werden können, und es scheint, dass abgestossene Epithelien und das Sekret der Talgdrüsen ein besonders günstiges Ausgangsmaterial für die Entstehung des Trimethylamins bilden. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch die im gemischten Mundspeichel vorhandenen methylierten Amine durch die Bakterienflora des Mundes aus den Zerfallsprodukten der Epithelien speziell aus dem Lecithin gebildet werden.

Das Ergebnis der Versuche lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Der „laugige“ Eindruck, den alkalische Flüssigkeiten beim Einbringen in die Mundhöhle und namentlich beim Schlucken machen besteht in einer Geruchsempfindung.

2. Der laugige Geruch beruht auf der Entwicklung flüchtiger Basen (methyliertes Ammoniak), die aus den Zerfallsprodukten der Epithelien stammen. Der frisch abgesonderte Speichel enthält diese Basen nicht.