

Zur Kenntnis des Geschmackes.

I. Mitteilung.

Von

C. Th. Becker und R. O. Herzog.

(Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

(Der Redaktion zugegangen am 1. Juli 1907.)

Im folgenden sollen Versuche über die Geschmacksintensität chemisch ähnlicher Stoffe mitgeteilt werden.

Bevor auf die Beschreibung der Versuche eingegangen wird, muß einiges über die Schwierigkeiten gesagt werden, die sie darbieten, im wesentlichen Schwierigkeiten psychologischer Art. Nachdem wir mit einer großen Zahl von Versuchspersonen gearbeitet hatten, zeigte sich, daß es erst nach Monate langer Übung in Sicherheit¹⁾ gelingt, an Tagen guter Disposition (die zunächst geprüft werden muß) zu regelmäßig reproduzierbaren Resultaten zu gelangen. Es handelt sich dabei besonders um Schulung des Gedächtnisses. Nur bei angestrenzter Aufmerksamkeit gelingt es einigermaßen sicher, die Stärke zweier zeitlich getrennter, in der Intensität aber nahestehender Emp-

¹⁾ «Wenn ein Physiker ein Experiment macht, so muß er natürlich die größte Aufmerksamkeit auf den Gegenstand der Untersuchung richten; dieser Gegenstand selbst verhält sich aber passiv. Dementsprechend stellt man sich vor, wenn ein psychologischer Experimentator A an einem zweiten Beobachter B Versuche aufstellt, so verhalte sich dieser ebenfalls passiv, ähnlich dem physikalischen Gegenstand, und es komme nur darauf an, gewisse objektiv wahrnehmbare Symptome, wenn auch unter Umständen mit Zuhilfenahme seiner eigenen Aussagen, an ihm festzustellen. Demnach nimmt man meistens noch weiter an, es komme zwar sehr darauf an, daß A ein geschickter Beobachter sei, zu einem Versuchsindividuum B sei aber jeder brauchbar, ja, es sei vielleicht ein in psychologischen Dingen unerfahrener Mensch am brauchbarsten, weil er sich im höchsten Grade der wünschenswerten Unbefangenheit erfreue. Diese Vorstellungsweise ist von Anfang bis zu Ende falsch, und ist nahezu eine Umkehrung des wirklichen Verhaltens.» (Wundt, Vorlesungen über Menschen- und Tierseele, 4. Aufl. (1906), S. 12.

findungen zu vergleichen. Ferner bedarf es auch einer gewissen Schulung des Geschmacksorgans. Die Empfindung «sauer» ist recht oft nicht einfach, sie erscheint verknüpft mit adstringierend, bitterlich, salzig. Das destillierte reinste (Leitfähigkeits-)Wasser löst gelegentlich Geschmacksempfindungen aus.¹⁾ Außerdem treten Tastempfindungen auf und dergleichen. Mit diesen Störungen muß die Versuchsperson vertraut sein.

Nach recht ausgedehnten Vorversuchen, die im wesentlichen der Überwindung dieser Schwierigkeiten gewidmet waren, verfahren wir endlich in folgender Weise. Die Versuchsperson A spült den Mund mit destilliertem Wasser, und zwar, wie erwähnt, mit reinstem Leitfähigkeitswasser, da sonst «der Blasen-geschmack» resp. «-geruch» (Verunreinigung durch die Destillierblase) störend wirkt, eventuell nach mechanischer Reinigung (hierauf muß man aber zur Beruhigung der Reizung einige Zeit warten). Alsdann werden zwei durch die Versuchsperson B von rückwärts (blind) überreichte, mit «Eins» und «Zwei» bezeichnete Becher in die rechte, resp. linke Hand genommen, erst der rechte, dann der linke entleert. Die Flüssigkeit wird immer nur solange im Munde behalten, bis eben eine klare Empfindung eingetreten ist, dann sogleich ausgespiesen. Nach jedem Versuch wird der Mund sofort wieder mit Leitfähigkeitswasser gespült. Die beobachteten Empfindungen werden B als z. B. «Eins» stärker als «Zwei» sogleich diktiert, ebenso alle Störungen. Als Becher dienen kleine graduierte Kelchgläser; das verwendete Flüssigkeitsvolumen beträgt 5,10, gelegentlich auch 15 ccm, bei sehr schwachen Lösungen mehr, bei stärkeren Konzentrationen weniger. Ein Unterschied in den Resultaten wurde übrigens bei verschiedenen Flüssigkeitsmengen für dieselben Konzentrationen nicht beobachtet. Ebenso war die Temperatur in gewissen Grenzen belanglos, immerhin trat bei Körpertemperatur «fader» Geschmack ein und eine gewisse Unempfindlichkeit; waren die Lösungen zu kalt, dann wirkte das Kältegefühl störend. Es ist notwendig, gleiche Volumina und gleiche

¹⁾ Normalerweise wurde das Wasser von allen Versuchspersonen als völlig geschmacklos bezeichnet, was konträrer Angaben in der Literatur halber ausdrücklich vermerkt sein soll.

Temperaturen in beiden Versuchsgläsern zu haben. Als Chemikalien dienten die reinsten Produkte von Kahlbaum, die Verdünnungen waren mit Hilfe geeichter Maßgefäße und mit Leitfähigkeitswasser aus ein Zehntel-Normallösungen frisch hergestellt, bei Zuckerarten wurden stets frische Auflösungen gemacht. Korkstopfen sind wegen leicht eintretenden «dumpfen», schimmeligen Geschmackes resp. Geruches zu vermeiden. Am besten werden die Lösungen nur ganz kurze Zeit und zwar in gedämpften Medizinflaschen aufbewahrt, die mit Uhrgläsern bedeckt sind.

Säuregehalt gleich stark sauer schmeckender Lösungen.

Die Intensität des sauren Geschmackes war bereits mehrfach Gegenstand des Studiums.¹⁾ Eine sichere Antwort auf die Frage des Zusammenhanges dieser Eigenschaft der Säuren mit anderen bekannten, physikalischen oder chemischen, konnte bisher aber nicht gegeben werden; das dürfte zum Teil in der Komplikation der Erscheinungen selbst begründet sein, zum andern Teil aber wohl auch mit der Schwierigkeit der experimentellen Untersuchung zusammenhängen. Auf zwei Wegen konnte man möglicherweise zu einem Resultate gelangen; erstens durch Vergleichung der schwächsten Konzentrationen, die eben noch wahrgenommen werden können, der Schwellenwerte für verschiedene Säuren, und zweitens durch Vergleichung von Lösungen verschiedener Stoffe, die eben gleich stark sauer schmecken. Es hat sich gezeigt, daß der letztere Weg der bei weitem genauere ist, wenn in bestimmtem Konzentrationsgebiet gearbeitet wird.

¹⁾ Vgl. dazu z. B. Bailey, Proc. Kansas Acad. of Sciences, Bd. XI, S. 10 (1887). — Corin, Arch. de Biologie, Bd. VIII, S. 181 (1888). — Heymans Z. Psych. u. Phys. Sinnesorg., Bd. XXXI, S. 330 (1899). — Kahlenberg, Bull. of the Wisconsin Nr. 25; Sc. ser., Bd. II, Nr. 1; S. 1 (1898); Journ. of physical. Chem., Bd. IV, S. 33 und 533 (1900); ferner Am. chem. Journ., Bd. XX, S. 121 und 466 (1898); Zeitschrift für physik. Chem., Bd. XXVIII, S. 174 (1899); Journ. of the Am. chem. Soc. (Rev. of the chem. Research), Bd. XXII, S. 73 (1900).

Die Versuchsreihen wurden immer damit begonnen, daß man zunächst die Unterschiedsempfindlichkeit der Person A an dem Tage feststellte; sie wurde auch zwischen den andern Versuchen (natürlich A unbewußt) immer wieder geprüft, auch wurden öfters Vexierversuche, z. B. mit destilliertem Wasser etc., eingeschaltet. Es hat sich gezeigt, daß mehr als etwa 15 Vergleichsversuche in einer Sitzung nicht gut angestellt werden können. Als Vergleichsflüssigkeit wurde in der Regel Salzsäure verwendet, doch sind auch die andern Säuren miteinander oft genug verglichen worden. Bei unserer Versuchsanordnung wurde das Konzentrationsgebiet, an Salzsäure gemessen, etwa zwischen 0,0004 bis 0,002 normal als am besten erkannt. Nur an solchen Tagen, an denen Unterschiede um 0,0002 Normal-HCl stets mit Sicherheit erkannt wurden, sind Versuchsreihen angestellt worden. Von dem, wie erwähnt, sehr ausgedehnten Versuchsmaterial braucht wohl nur das Wenigste mitgeteilt zu werden, genug, um ein Bild der erreichten Genauigkeit zu geben. Das schließlich diskutierte Resultat ist nur aus längeren einwandfreien, mehrfach mit demselben Erfolg wiederholten Versuchsreihen gewonnen. (Die Übereinstimmung in den Resultaten zeigen z. B. die beiden Versuchsreihen vom 7. und 8. Mai 1906.)

Um eventuell zu theoretisch möglichst übersichtlichen Resultaten zu gelangen, wurden fast nur einbasische Säuren benutzt: Salzsäure (Abkürzung: HCl), Salpetersäure (S), Ameisensäure (A), Essigsäure (E), Milchsäure (M), Trichloressigsäure (T) und Buttersäure (B).

Bevor das Beobachtungsmaterial angeführt wird, muß endlich noch folgendes bemerkt werden. Um den Geruch der Buttersäure zu vermeiden, mußte die Nase verschlossen werden, dann war sie von HCl nicht zu unterscheiden. Trichloressigsäure zeigte oft bitteren Geschmack oder Nachgeschmack, besonders bei wiederholter Darreichung (Fällung von Eiweiß?), daher wurden schließlich immer nur wenige Proben davon in einer Sitzung untersucht. Sonst wurde für gewöhnlich kein Qualitätsunterschied zwischen den einzelnen Säuren wahrgenommen. In den folgenden Tabellen dienen die angeführten Abkürzungen zur Bezeichnung der Säuren, ihre Reihenfolge

zeigt an, in welcher Reihenfolge sie verglichen wurden; die Zahlen geben die Konzentration in Zehntausendstel-normal an. Die zweite Kolonne enthält das Versuchsergebnis, die Zahl bedeutet die Reihenfolge der untersuchten Flüssigkeit, das Zeichen den beobachteten Intensitätsunterschied.

Am 4. Mai 1906.

HCl 5, 7 ¹⁾	7 > 5
HCl 7, S 6	HCl > S
S 6, HCl 5	HCl > S oder gleich
HCl 6, 5	eher 6 > 5
S 6, HCl 4	eher S > HCl
HCl 4, E 10	E > HCl
E 10, HCl 5	sehr ähnlich, vielleicht HCl > E
HCl 7, M 11	HCl > M
M 11, HCl 6	M > HCl

8. Mai 1906, nachmittags.

HCl 14, 16	16 > 14
HCl 16, M 23	HCl > M
B 20, HCl 7	HCl > B
HCl 7, 5	7 > 5
HCl 6, B 20	HCl > B
HCl 4, B 20	B > HCl
B 20, HCl 6	B > HCl
HCl 7, 6	7 > 6
HCl 6, B 20	HCl > B
B 20, HCl 7	HCl > B
B 20, HCl 6	B > HCl, wenig

7. Mai 1906, nachmittags.

HCl 8, 6	8 > 6
E 10, M 11	M > E
M 11, A 10	M oder = A
S 10, HCl 10	HCl > S
S 10, HCl 8	S > HCl
E 20, HCl 10	HCl > E
HCl 10, 8	10 > 8
E 20, HCl 8	E > oder = HCl

8. Mai 1906, vormittags.

E 20, HCl 10	HCl > E
HCl 10, 8	10 > 8
E 20, HCl 8	E > oder = HCl

¹⁾ Die hier angeführten Tabellen entstammen einer späteren Versuchszeit; anfangs, als die Versuchspersonen noch nicht sehr reichliche Übung hatten, mußten zu Beginn jeder Versuchsreihe sehr viel zahlreichere Proben auf Disposition und Empfindlichkeit angestellt werden, eine Vorsichtsmaßregel, die jedenfalls Anfänger auf diesem Gebiete unbedingt befolgen müssen.

M 23, HCl 12	M > HCl	M 23, HCl 14	M > HCl
M 23, HCl 14	M > HCl	HCl 14, M 23	M > HCl
HCl 12, 14	14 > 12	HCl 14, 12	14 > 12
HCl 16, M 23	HCl > M	M 23, HCl 16	HCl > M
HCl 14, M 23	HCl Spur > HCl	A 19, M 23	A > M
		HCl 16, A 19	HCl > oder = A
		A 19, HCl 16	A > oder = HCl

9. Mai 1906, nachmittags.

HCl 10, 8	10 > 8
E 20 [E 20 + Na-Acetat 100] ¹⁾	E > [E 20 + Na-Acetat 100], nicht viel
B 20, HCl 8	HCl > B
B 20, HCl 7	B > HCl
HCl 6, B 20	B > HCl
HCl 8, B 20	HCl > B
M 23, T 19	sehr ähnlich
T 19, E 20	T > E
HCl 8, 10	10 > 8
A 19, T 19	A > T

Fassen wir unsere gesamten Ergebnisse zusammen, so erhalten wir:

Salpetersäure, etwas schwächer als Salzsäure, und zwar 0,0006-n-HNO₃ = 0,0005-n-HCl, aber auch 0,0018-n-HNO₃ = 0,0017-n-HCl.

0,0019-n-Trichloressigsäure = 0,0014—0,0015-n-HCl

0,0019-n-Ameisensäure = 0,0016-n-HCl

0,0023-n-Milchsäure = 0,0015-n-HCl

0,0010-n-Essigsäure = 0,0004—0,0005-n-HCl

0,0020-n-Essigsäure = 0,0008-n-HCl

0,0020-n-Buttersäure = 0,0006—0,0007-n-HCl

Schreiben wir die relativen reziproken Werte als «Intensitäten» in einer Reihe, die Intensität der Salzsäure 100 gleichgesetzt, darunter die Diffusionskoeffizienten (nach Nernst²⁾ berechnet), wieder der Wert für HCl = 100 angenommen, dann erhalten wir folgende Tabelle, deren dritte Horizontalreihe die relativen Stärken der Säuren (nach Ostwald) enthält:

¹⁾ D. h. eine Lösung, die an Essigsäure 0,002-normal, an Natriumacetat 0,01-normal ist (eine solche Lösung von Natriumacetat zeigt noch so schwachen Geschmack, daß der Säuregeschmack nicht dadurch beeinflusst wird).

²⁾ Für schwache Elektrolyten gelten allerdings die berechneten Werte nur für praktisch unendliche Verdünnung.

	Salz- säure	Sal- peter- säure	Tri- chlor- essig- säure	Ameisen- säure	Milch- säure	Essig- säure	Butter- säure
Geschmacks- intensität	100	< 100	76	84	65	45,4	32
Diffusions- koeffizient	100	95,5	48,5	73	53,5	58	47
Stärke	100	100	75	1,5	1	0,4	0,4

Aus der Tabelle ergibt sich sogleich mit Sicherheit (in Übereinstimmung mit den bisherigen Versuchen), daß die Stärke der Säuren kein direktes Maß ihres sauren Geschmackes darstellt. Wir vermuteten von Anfang an, daß die Intensität des Geschmackes durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt sei; wie wir erst nach Beendigung unserer Versuche fanden, hat dies A. A. Noyes¹⁾ schon früher ausgesprochen. Man sieht aber, daß die Abweichungen nicht nur über die Versuchsfehler weit hinausgehen, die nach den zahlreichen Bestimmungen den Betrag von 0,0001 bis höchstens 0,0002-n-HCl nicht überschreiten dürften, sondern auch eine bestimmte Regelmäßigkeit zeigt. Bei den stärkeren Säuren sind die Intensitäten zu klein, bei den schwachen zu groß. Man wird also daher vielleicht die von Ostwald²⁾ ausgesprochene Annahme noch zu Hilfe nehmen müssen, daß beim Schmecken von Sauer das Salz einer mittelstarken Säure eine Rolle spiele, dessen Anion mit dem Wasserstoffion entsprechend reagiere. In erster Linie ist aber wohl die Menge der in der Zeiteinheit eingedrungenen Säure maßgebend. Es ist auch denkbar, daß das Salz die Durchlässigkeit der zu passierenden Membran bestimmt oder daß es seine Wirkung im Apperceptionsorgan entfaltet.

Die Diffusionskoeffizienten eines schwachen Elektrolyten müssen bei steigender Konzentration fallen, eine Andeutung

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chem., Bd. XXXVI, S. 614 (1901); ebendahin führt auch die Erklärung Th. W. Richards, Journ. physic. Chem., Bd. IV, S. 207 (1900). Vgl. Zeitschrift f. physik. Chem., Bd. XXXVI, S. 614 (1901).

²⁾ Zeitschrift f. physik. Chem., Bd. XXVIII, S. 174 (Anm.), (1899).

davon zeigen unsere Versuche mit Essigsäure, die durch das weitaus reichste Material gestützt sind. Auch der Zusatz eines gleichnamigen Ions setzt den Diffusionskoeffizienten herab, wie die Versuche zeigen, auch die Geschmacksintensität:

Versuche vom 6. Mai 1905.

E 10 [Na-Acetat 10 + E 10]	E > [Na-Acetat 10 + E 10]
[Na-Acetat 20 + E 10], E 10	E > [Na-Acetat 20 + E 10]

Vgl. auch Versuchsreihe vom 9. Mai 1906, nachmittags (S. 508).

Versuche über die Schwellenwerte der Säure.

Die Versuche wurden wie oben beschrieben angestellt, der eine Becher enthält Leitfähigkeitswasser; das Flüssigkeitsvolumen beträgt meist 15 ccm. Es gelang, 0,00005-n-Salpetersäure von Wasser mit Sicherheit zu unterscheiden. Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure, die untersucht wurden, ergaben nicht merklich andere Resultate. Bei Anwendung von 10 ccm Flüssigkeit konnten 0,0001-n-Lösungen dieser Säuren von Wasser meistens noch mit voller Sicherheit unterschieden werden; allerdings kann die Geschmacksqualität nicht mehr als «sauer» bezeichnet werden, es besteht eben nur ein Unterschied im Geschmack gegen reines Wasser. — Es ist wohl nicht nötig, hier Belegversuche anzuführen.

Alkalien und Salze.

Unsere bisherigen Versuche mit Alkalien und Salzen der Leichtmetalle ergaben Resultate, die prinzipiell mit denen anderer Forscher, vor allem Höber und Kiesow¹⁾ in Übereinstimmung stehen, zeigen, daß die Konzentrationen der Schwellenwerte für jede Gruppe ziemlich konstant sind. So konnten 10⁻⁴-Normallösungen von KOH, NaOH, NH₄OH von Wasser unterschieden werden; die Schwellenwerte von KCl, NaCl, NH₄Cl lagen etwa bei 10⁻³ normal. Ein ähnliches Verhältnis fanden auch Höber und Kiesow, nur um eine 10-Potenz höher, da sie mit anderen Mengen arbeiteten.

Leider ließen sich auch die Alkalien, die bekanntlich in diesen schwachen Konzentrationen süß schmecken, nicht zur

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chem., Bd. XXVII, S. 601 (1898).

Kontrolle des bei den Säuren erhaltenen Resultates herbeiziehen; bei den Salzen, die ja schon in sehr verdünnten Lösungen ganz verschiedenartig schmecken, war das von Anfang an nicht zu erwarten. Aber auch der Vergleich der Alkalien zeigte die Undurchführbarkeit des Versuches, da offenbar nicht nur das OH-Ion, sondern auch das Kation (und eventuell das nicht dissoziierte Molekül, s. Höber und Kiesow) am Geschmack beteiligt ist: NH_4OH schmeckt «laugenhaft», in KOH tritt der süße Geschmack des K. soweit hervor, daß es süßer schmeckt als NaOH.

Kohlenhydrate.

Über den Geschmack der Kohlenhydrate finden sich naturgemäß in der Literatur¹⁾ viele zerstreute Angaben, doch scheint eine systematische Untersuchung bisher zu fehlen.

Am besten gelangen die Vergleiche bei Anwendung von 5 ccm und $5 \cdot 10^{-2}$ -Normallösungen. Wir haben uns vorläufig damit begnügt, die Reihenfolge der Geschmackintensitäten bei dieser Konzentration festzustellen. Man erhielt dabei folgendes Resultat:

Rohrzucker > Lävulose > Milchzucker = Dextrose > Maltose > Galaktose.

Da die Diffusionskoeffizienten der Biosen untereinander und der Hexosen untereinander sich kaum merklich unterscheiden dürften, müssen hier wie bei den Säuren wohl andere Einflüsse auftreten. Welcher Art diese Einflüsse sind, ist freilich schwer zu sagen. Man kann vorläufig an Reaktionsgeschwindigkeit (zwischen Substrat und Geschmacksorgan)²⁾ oder an Vorgänge mehr physikalischer Art, wie etwa Löslichkeit, Adsorption u. dgl. denken.

¹⁾ Literatur über Geschmack vgl. in den Monographien: v. Vintschgau in Hermanns Handb. d. Physiol., Bd. III (1879); Marchand, Le goût (1903); W. Nagel in Nagels Handb. d. Physiol., Bd. III (1905); W. Sternberg, Geschmack und Geruch (1906).

²⁾ Vgl. die Geschmacksunterschiede zwischen d- und l-Asparagin (Piutti, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XIX, S. 1691, 1886), d- und l-Glutamin (Menozzi und Appiani, Atti d. R. Acc. d. Lincei Roma [5], Bd. 2, II. S. 421, 1893) u. a.

Die Schwellenwerte für die Zuckerarten liegen etwa bei 10^{-2} normal.

Aus den bisherigen Versuchen hat sich folgendes ergeben:

1. Bei gewissen Konzentrationsintervallen läßt sich die Geschmacksintensität gleichartig schmeckender, chemisch verschiedener Werte gut bestimmen; dabei ergaben sich für Säuren die relativen Werte:

Salzsäure	100
Salpetersäure	< 100
Trichloressigsäure	76
Ameisensäure	84
Milchsäure	65
Essigsäure	45,4
Buttersäure	32

Für Kohlenhydrate die Reihe:

Rohrzucker > Lävulose > Milchzucker = Dextrose > Maltose > Galaktose.

Diese Ergebnisse sind in mittleren Grenzen unabhängig von der Temperatur und dem Volumen.

2. Die Bestimmungen der Schwellenwerte sind erheblich ungenauer; es ist eigentlich nur möglich, die Größenordnung bei bestimmter Versuchsanordnung anzugeben. Ein Unterschied gegen reines Wasser wurde von uns wahrgenommen:

Bei Säuren	vom Gehalt ccm	0,5—1	10^{-4}	norm.
» Alkalien	»	»	10^{-4}	»
» Salzen	»	»	0,5—1	10^{-3} »
» Kohlenhydraten	»	»	10^{-2}	» ¹⁾

¹⁾ Diese Versuche sind im Frühjahr 1904 im zoologischen Institut zu Kiel begonnen worden. Ich möchte auch hier nochmals Herrn Professor Brandt für die damals gewährte Gastfreundschaft den besten Dank aussprechen!