

Identifizierung und Bestimmung von Thioglykolsäure in Kaltdauerwellenpräparaten

Autor(en): **Forster, H. / Meyer, A. / Volkart, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **45 (1954)**

Heft 6

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984042>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Identifizierung und Bestimmung von Thioglykolsäure in Kaltdauerwellenpräparaten

Von *H. Forster*, *A. Meyer* und *H. Uolkart*
(Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich)

Einleitung

Die zur Erzeugung sogenannter «kalter Dauerwellen» verwendeten Präparate bestehen in den weitaus meisten Fällen aus einer wässrigen Lösung von Ammoniumthioglykolat. Diese Lösungen enthalten ferner in der Regel freies Ammoniak, Ammoniumsulfid als Stabilisator und ein Netzmittel.

Der Nachweis der Thioglykolsäure bzw. des Thioglykolates beruht auf der reaktionsfähigen Thiogruppe. Thioglykolsäure gibt mit Natriumnitroprussiat, wie alle Sulfhydrilkörper, eine sehr empfindliche und charakteristische Farb-reaktion. Schwermetalle geben Farbreaktionen und Fällungen. Durch milde Oxydation entsteht Dithioglykolsäure, ein fester Körper, der durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden kann ¹⁾.

Eine einfache Bestimmungsmethode ist die auf dem Reduktionsvermögen der Thiogruppe beruhende Jodtitration. Die Thioglykolsäure wird nach der folgenden Gleichung oxydiert:



Eine direkte Titration des Dauerwellenpräparates kann allerdings, solange andere reduzierend wirkende Verbindungen nicht ausgeschlossen sind, nur zur Orientierung dienen. In der Regel weisen die Dauerwellenpräparate kleine Mengen Sulfid als Antioxydants oder grössere Mengen Sulfid zur Ergänzung der Wirkung der Thioglykolsäure auf. Wird das Sulfid durch Abdestillieren in Form von Schwefeldioxyd mit Jodlösung titriert, so ergibt die Differenz mit dem Jodverbrauch bei der direkten Titration den Gehalt an Thioglykolsäure.

Die quantitative Bestimmung der Thioglykolsäure im Dauerwellenpräparat kann auch kolorimetrisch erfolgen ²⁾. Sie bietet jedoch gegenüber der einfacheren Jodtitration keine Vorteile.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Thioglykolsäure in Form des schwerlöslichen Cadmiumsalzes als Fällung nachzuweisen. Diese kann quantitativ gestaltet und die Thioglykolsäure in dieser Form gewogen werden. Durch Titration mit Jodlösung lässt sich die Reinheit des Niederschlages kontrollieren.

Im Folgenden wird die Identifizierung und Bestimmung der Thioglykolsäure in Dauerwellenpräparaten beschrieben, wie sie sich in unserem Laboratorium bewährt hat.

Identifizierung der Thioglykolsäure

1. Farbreaktionen

a) mit Natriumnitroprussiat

Prinzip: Die Farbreaktion mit Natriumnitroprussiat zeigt an, ob überhaupt eine Thioverbindung vorliegt.

Reagenzien:

10%ige wässrige, frisch zubereitete Natriumnitroprussiatlösung

10%ige Ammoniaklösung.

Ausführung: In ca. 2 ml Ammoniaklösung werden 1 Tropfen des Dauerwellenpräparates und 3 Tropfen Nitroprussiatlösung gegeben. Es tritt momentan eine intensive dunkelrote Färbung auf, die beim Stehenlassen langsam verblasst.

b) mit Eisen-III-chloridlösung

Prinzip: Fe-III-Ionen bilden mit Thioglykolsäure sehr instabile Komplexe: in einem pH-Bereich von 1 bis 4 entsteht ein blauer und in einem solchen von 7 bis 10 ein rot-violetter Komplex.

Reagenzien:

Glykokoll-Puffer, pH = 2

Borat-Puffer, pH = 8

10%ige Eisen-III-chloridlösung.

Ausführung: Zu etwa 2 ml der Pufferlösung werden 3 Tropfen des Dauerwellenpräparates und 1 Tropfen Eisenchloridlösung gegeben. Mit Glykokollpuffer entsteht eine Indigblaufärbung, die momentan, und mit Boratpuffer eine violettstichige Purpurfärbung, die nach einigen Minuten verschwindet.

2. Fällungsreaktion

Prinzip: Nach Kramer ³⁾ kann die Thioglykolsäure durch die Cadmiumfällung identifiziert werden.

Reagenzien:

Cadmiumacetatlösung, 10%ig

Essigsäure, 10%ig.

Ausführung: Man verdünnt 2 ml des Dauerwellenpräparates mit Wasser auf 10 ml, säuert mit 5 ml Essigsäure an und fügt 2 ml der Cadmiumacetatlösung hinzu. Bildet sich ein weisser, gelatinöser Niederschlag, der sich in überschüssigem 10%igem Ammoniak wieder auflöst, so liegt Thioglykolsäure vor.

Bestimmung der Thioglykolsäure

1. Aus der Differenz der direkten Jodtitration und der Sulfitbestimmung

Reagenzien:

Jodlösung, 0,05 normal
Schwefelsäure, 10%ig
Stärkelösung, 1%ig
Phosphorsäure konz., 84%ig.

Ausführung der Jodtitration: Als Vorversuch werden 2 ml Dauerwellenpräparat mit 50 ml Wasser verdünnt und nach Zugabe von 10 ml Schwefelsäure und 1 ml Stärkelösung mit der Jodlösung titriert. Um einen Sulfitverlust zu vermeiden, wird die Jodlösung in die Vorlage gebracht. Etwa 0,5 ml weniger Jodlösung als die im Vorversuch ermittelte Menge wird mit 50 ml Wasser und 10 ml Schwefelsäure versetzt. 2 ml des Dauerwellenpräparates werden tropfenweise unter Umschwenken zugegeben. Nach Zugabe von 1 ml Stärkelösung wird fertig titriert.

Ausführung der Sulfitbestimmung: Diese wird in gleicher Weise wie die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Wein⁴⁾ ausgeführt. 2 ml des Dauerwellenpräparates werden in einem Kolben von 500 ml Inhalt mit 100 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe eines Antischaummittels und 5 ml Phosphorsäure wird das Schwefeldioxyd unter mässigem Sieden in einem schwachen Kohlensäurestrom in ein Peligot-Rohr destilliert. Als Auffanglösung dient mit einigen Tropfen Stärkelösung versetztes Wasser. Die Jodlösung wird je nach Verbrauch langsamer oder schneller in kleinen Portionen zugegeben. Es ist darauf zu achten, dass der Inhalt der Vorlage immer schwach blau bleibt. Die Destillation des Schwefeldioxyds ist in der Regel in 10 bis 15 Minuten beendet. Die Differenz in ml 0,05normaler Jodlösung aus der direkten Titration und der Titration des Schwefeldioxyds multipliziert mit dem Faktor 0,2302 ergibt die Anzahl Gramm Thioglykolsäure in 100 ml des Dauerwellenpräparates.

2. Aus der Jodtitration der Cadmiumfällung

Prinzip: Bei geeigneten Fällungsbedingungen kann mit Cadmiumacetatlösung eine kristalline Fällung von Cadmiumthioglykolat erhalten werden, die sich gut filtrieren lässt.

Reagenzien:

Cadmiumacetatlösung: 10 g Cd (OOC · CH₃)₂, 3H₂O werden in 100 ml Wasser gelöst.
Essigsäure, 10%ig
Stärkelösung, 1%ig
0,05n-Jodlösung.

Ausführung: 20 ml Essigsäure und 10 ml Cadmiumacetatlösung werden zusammen in einem Becherglas zum Sieden erhitzt und hierauf 2 ml des Dauerwellenpräparates (das pro 100 ml nicht mehr als 10 g Thioglykolsäure enthalten soll) unter Umschwenken in die heisse Lösung getropft und zugedeckt auf ein siedendes Wasserbad gestellt, bis sich der anfänglich voluminöse Niederschlag in kristalliner Form absetzt. Dazu sind $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde nötig. Dann wird die Fällung abgekühlt, nach einer Stunde auf einem 10G₃-Glasfilter filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen.

Zur Ausführung der Jodtitration wird der Niederschlag in insgesamt 20 ml 10%iger Schwefelsäure gelöst und nach dem Verdünnen mit 50 ml Wasser und Zugabe von 1 ml Stärkelösung mit der Jodlösung titriert. Die Anzahl ml 0,05n-Jodlösung multipliziert mit 0,2302 ergeben die Anzahl Gramm Thioglykolsäure in 100 ml des Dauerwellenpräparates.

Zur Kontrolle kann der Niederschlag vor der Jodtitration 2 Stunden bei 100° C getrocknet und dann gewogen werden. Die Thioglykolsäure fällt mit dem Cadmium in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 aus, so dass sich ein Umrechnungsfaktor von 0,4548 ergibt. Nach unseren Versuchen sind die auf diese Weise ermittelten Resultate gegenüber denjenigen der Jodtitration 0 % bis 10 %, im Durchschnitt um 3 % des Wertes zu hoch (Durchschnitt aus 26 verschiedenen Dauerwellenpräparaten). Diese Abweichungen werden durch Begleitstoffe der Thioglykolsäure, wie Dithioglykolsäure, Farbstoffe und andere Verbindungen, die mitgefällt werden, verursacht.

Untersuchung von Dauerwellenpräparaten des Handels

Es wurden 32 verschiedene Dauerwellenpräparate auf die beschriebene Art untersucht. 6 Präparate gaben die Identifizierungsreaktionen auf Thioglykolsäure nicht. Sie enthielten als wirksame Substanz lediglich Sulfit. Die restlichen 26 Präparate gaben alle die unter «Identifizierung der Thioglykolsäure» beschriebenen Reaktionen.

Zur quantitativen Bestimmung der Thioglykolsäure wurden jeweils 2 ml des Dauerwellenpräparates direkt aus den Handelspackungen entnommen. Enthielten die Proben ölige Zusätze, so wurden die Präparate durch Schütteln möglichst homogenisiert.

Von den 26 Proben enthielten 5 Proben kein Sulfit, von den restlichen Proben enthielten 17 Proben 20 bis 200 mg und 4 Proben 1,2 bis 1,7 g Schwefeldioxyd pro 100 ml.

Die Ergebnisse der Thioglykolsäurebestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Probe	g Thioglykolsäure pro 100 ml Dauerwellenpräparat	
	aus der direkten Jodtitration und der Sulfitbestimmung	aus der Jodtitration der Cadmiumfällung
1	3,10	3,08
2	5,99	5,95
3	7,64	7,64
4	8,16	8,12
5	7,23	7,23
6	7,29	7,32
7	7,48	7,54
8	7,20	7,16
9	5,54	5,52
10	3,03	2,94
11	1,11	1,06
12	5,20	5,17
13	6,36	6,40
14	6,79	6,75
15	7,34	7,34
16	6,11	6,09
17	6,50	6,52
18	7,09	7,11
19	6,38	6,38
20	5,58	5,52
21	4,44	4,35
22	8,34	8,30
23	7,32	7,25
24	6,54	6,59
25	7,04	7,25
26	15,16	15,09

Die beiden Methoden ergeben befriedigend übereinstimmende Werte.

Zusammenfassung

1. Es wird die Identifizierung der Thioglykolsäure in Kaltdauerwellenpräparaten beschrieben. Diese kann durch Farbreaktionen mit Natriumnitroprussiat und mit Eisenchlorid in saurem und alkalischem Milieu erfolgen. Ferner wird zur Identifizierung die Fällungsreaktion mit Cadmiumsalz nach *Kramer* herangezogen.
2. Zur quantitativen Bestimmung der Thioglykolsäure werden zwei einfache Methoden verwendet:
 - a) direkte Jodtitration des Dauerwellenpräparates, kombiniert mit einer Sulfitbestimmung;
 - b) Jodtitration der Cadmiumfällung der Thioglykolsäure.
3. Anhand von 26 Handelsprodukten werden die beiden Bestimmungsmethoden verglichen. Die Resultate ergeben eine befriedigende Übereinstimmung.

Résumé

1. Description d'une méthode de détection de l'acide thioglycolique dans les préparations pour permanentes à froid basée sur la réaction colorée que donne cet acide avec le nitroprussiate de sodium et le chlorure de fer en milieu acide et alcalin. La méthode de *Kramer*, basée sur la précipitation de l'acide thioglycolique comme sel de cadmium, est également utilisée pour la recherche de cet acide.
2. Pour le dosage quantitatif de l'acide thioglycolique on utilise les deux méthodes simples suivantes:
 - a) titrage iodométrique direct de la préparation pour permanente à froid couplé avec le dosage du sulfite présent;
 - b) titrage iodométrique du précipité obtenu en traitant l'acide thioglycolique avec un sel de cadmium.
3. 26 préparations commerciales ont été examinées par les deux méthodes sus-mentionnées les résultats obtenus présentent une concordance satisfaisante.

Summary

Detection of thioglycolic acid in cold wave products by (a) the colour reaction given by this acid with sodium nitroprusside and iron chloride in an acidic or alkaline medium, and (b) the precipitation reaction with a cadmium salt.

Quantitative determination of thioglycolic acid by iodometric titration, coupled with the determination of the sulfite present, and also by iodometric titration of the cadmium precipitate obtained under (b).

26 cold wave commercial preparations have been examined by using these two methods and the results obtained agree well.

Literatur

- ¹⁾ *J. H. Jones*, *Analyst* **70**, 99 (1945).
- ²⁾ *F. Provedi*, *Chimica e industria (Milano)* **34**, 517 (1952); ref. in *C.A.* **47**, 4046c (1953).
- ³⁾ *H. Kramer*, *J. Assoc. off. agric. Chemists* **35**, 285 (1952).
- ⁴⁾ *Schweizerisches Lebensmittelbuch*, 4. Aufl. 1937.