

“Die Dauerwelle im Reagenzglas” – Redoxchemie mit Haaren

Matthias Ducci und Marco Oetken

Reaktionsgleichungen, insbesondere Redoxgleichungen und die dahinterstehende Theorie sind ein wichtiges, Themenfeld der Chemie. Im Kontext der Dauerwelle ist es möglich, diesen Themenbereich motivierend und alltagsnah zu vermitteln, denn eine Dauerwelle hat erstaunlich viel mit Chemie zu tun.

Eine Dauerwelle bezeichnet den chemischen Umformungsprozess, bei dem glatte Haare gewellt oder gelockt werden. Umgangssprachlich wird häufig auch eine Frisur mit dauerhaft gewelltem Haar einfach als Dauerwelle bezeichnet. Eine Dauerwelle kann von einem Friseur professionell im Salon realisiert werden, es gibt aber auch Produkte zur Anwendung zur häuslichen Anwendung.



Abb. 1: Dauerwellen-Apparat aus dem Jahre 1929

Der auf den ersten Blick sehr komplex wirkende Themenbereich der Dauerwelle lässt sich immer wieder auf chemische Reaktionen der im Haar eingebauten Aminosäure Cystin zurückführen. Über das Dimer Cystin gelangt man auch zum Monomer Cystein. Bei der Dauerwelle wird das Haar dauerhaft in seiner

Form verändert. Dafür müssen die chemischen Bindungen des Haares gespalten werden.

Betrachtet man das Innere eines Haares genauer (Abb. 2), erkennt man, dass Haare im Wesentlichen aus Aminosäuren bestehen.

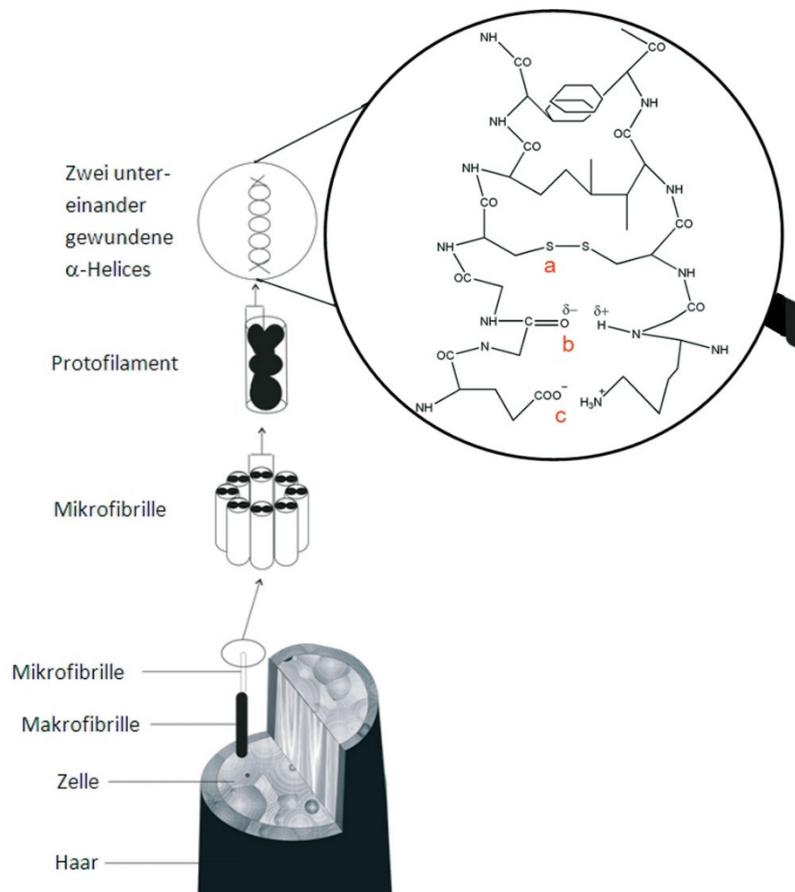


Abb. 2: Schematischer Aufbau des Haarinnern [3]

Im Keratin-Molekül des Haares sind die Aminosäuren durch Peptidbindungen zu langen Ketten-Molekülen verbunden, welche sich schraubenartig zu Helices winden. Die nebeneinander liegenden Helices im Haar werden durch unterschiedliche Längs- und Querverbindungen zusammengehalten. Dabei unterscheidet man im Wesentlichen drei unterschiedliche Bindungen:

- Disulfidbindungen (kovalente Bindung; vgl. Abb. 2 a)
- Wasserstoffbrücken (Dipol-Dipol; vgl. Abb. 2 b)
- Elektrostatische Ionenbindung (vgl. Abb. 2 c)

Die Disulfidbindungen sind die stabilsten Brücken im Keratin des Haares. Für ihr Auftreten sind schwefelhaltige Aminosäuren im Keratin notwendig, typischerweise Cystin/Cystein.

Als kovalente Bindungen lassen sich die Disulfidbindungen durch Wasser weder lockern noch spalten. Für eine dauerhafte Haarumformung, wie dies bei der Dauerwelle der Fall ist, müssen die Disulfidbindungen aber gespalten werden. Dies geschieht reduktiv durch Ammoniumthioglykolat, welches seit der Patentanmeldung im Jahre 1934 für die Dauerwelle verwendet wird [4]. Um die Disulfidbindungen anschließend neu zu knüpfen und die Locken im Haar zu fixieren, benötigt man ein Oxidationsmittel. Hier verwendet man in der Praxis bei der Dauerwelle meistens eine 2 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung.

Mit den nachfolgend beschriebenen Experimenten können das Spalten und Neuknüpfen der Disulfidbindungen ohne großen Aufwand veranschaulicht und anhand der entsprechenden Reaktionsgleichungen Oxidation sowie Reduktion thematisiert werden.

Diese Versuche im Kontext der Dauerwelle sind aus unserer Sicht sehr eindrucksvoll, weil ein wichtiges Grundprinzip der Chemie – Das Struktur-Eigenschafts-Prinzip - einprägsam visualisiert werden können. Es wird später noch erläutert, warum die Teilschritte bei der Dauerwelle im Vergleich zum Vorgehen im Friseursalon hier in umgekehrter Reihenfolge experimentell dargestellt werden.

Versuch 1: Knüpfen einer Disulfidbindung: Oxidation von Cystein mit Wasserstoffperoxid (Fixierung der Dauerwelle)

Geräte und Chemikalien:

6 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Becherglas (50 mL), Waage, Spatel, Pipette, Wasserstoffperoxid-Lösung, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 2\%$ (Xi, Xn), Ammoniumthioglykolat-Lösung, $w(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}) = 10\%$ (C, T), Puffer-Lösung pH 7 (Kaliumdihydrogenphosphat/di-Natriumhydrogenphosphat), Cystein (Xn), Nitroprussidnatrium (T), Natriumcarbonat (Xi), DC-Platte (Kieselgel 60 F254), Laufmittelgemisch Butanol : Eisessig : Wasser = 4 : 1 : 5, Ninhydrin-Sprühreagenz (Xn), heißes Wasser für Wasserbad

Durchführung und Beobachtung:

Zu Beginn des Versuchs löst man in dem Becherglas eine gehäufte Spatelspitze Natriumcarbonat in 20 mL Wasser. Anschließend gibt man einen Kristall Nitroprussidnatrium dazu und rührt so lange, bis dieser sich komplett gelöst hat. Es entsteht eine gelbe Lösung.

In vier Reagenzgläsern wird danach jeweils 1 g Cystein in 10 mL Puffer-Lösung vollständig gelöst. In das erste Reagenzglas gibt man 2 – 3 mL der hergestellten

sodaalkalischen Nitroprussidnatrium-Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich tiefviolett (vgl. Abb. 3a). In das dritte und vierte Reagenzglas werden 5 Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Nach 15 – 30 Sekunden bildet sich ein weißer Niederschlag (vgl. Abb. 3c).

Gibt man zu dieser Suspension in das vierte Reagenzglas 2 – 3 mL der hergestellten sodaalkalischen Nitroprussidnatrium-Lösung, so verändert sich die Farbe der gelben Nitroprussidnatrium-Lösung nicht (vgl. Abb. 3d).

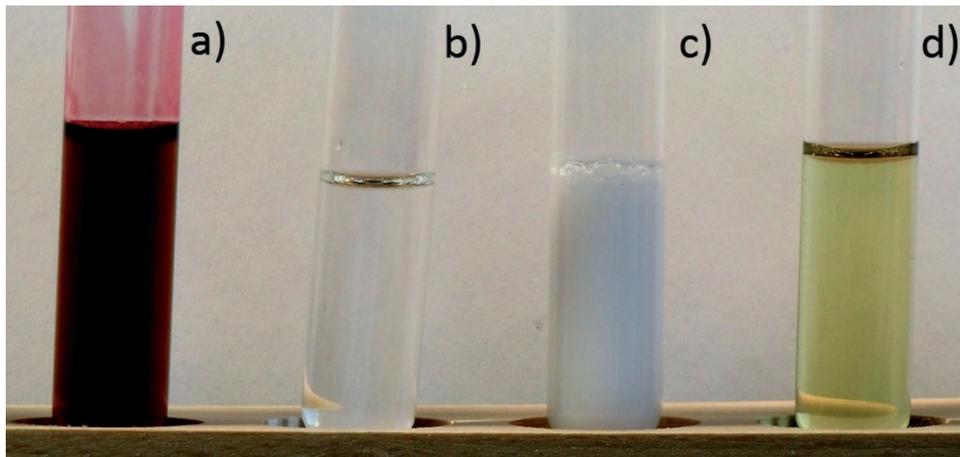


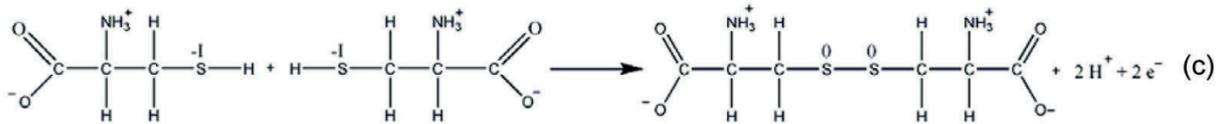
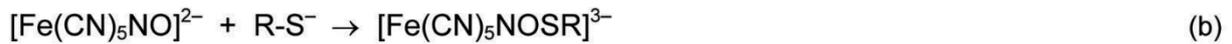
Abb. 3: a) Cystein-Lösung mit sodaalkalischer Nitroprussidnatrium-Lösung, b) klare Cystein-Lösung vor Zugabe von Wasserstoffperoxid, c) ausgefällte Substanz nach Zugabe von Wasserstoffperoxid, d) ausgefällte Substanz mit sodaalkalischer Nitroprussidnatrium-Lösung

Erklärung und Interpretation:

Verbindungen, bei denen eine Cyanogruppe des $\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$ -Ions durch andere Gruppen ersetzt ist, heißen Prussiate (systematischer Name: Pentacyanoferrate). Nitroprussidnatrium ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, systematischer Name Natriumpentacyano-nitrosylferrat(II)) dient als Nachweismittel für Cystein. Ähnlich der Nachweisreaktion von Sulfiden durch Nitroprussidnatrium (vgl. Gleichung (a) der Abb. 4,) läuft beim Nachweis von Cystein die Reaktion nach Gleichung (b) der Abb. 4 ab. Der entstehende Komplex sorgt für die Bildung einer violett gefärbten Lösung.

Da die violette Färbung mit der ausgefällten Substanz ausbleibt, kann es sich bei dem ausgefallenen Stoff nicht um Cystein handeln. Es handelt sich vielmehr um die Aminosäure Cystin.

Die Versuch 1 zugrunde liegende Reaktion läuft gemäß den Reaktionsgleichungen (c) und (d) der Abb. 4 ab.

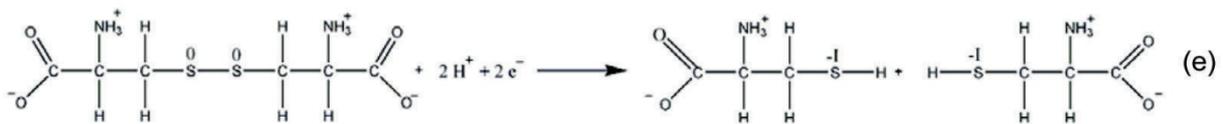


Oxidation von Cystein zu Cystin

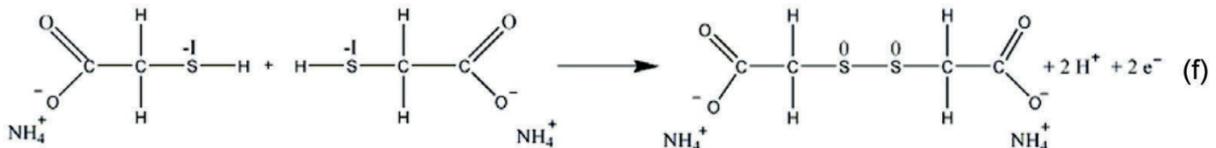
(Die Elektronegativität von Schwefel und Kohlenstoff beträgt jeweils 2,6 [7].)



Reduktion von H_2O_2 in neutraler Lösung



Reduktion von Cystin zu Cystein



Oxidation von Ammoniumthioglykolat zu 2,2'-Dithiobisammoniumacetat

Abb. 4: Die Chemie der Dauerwelle - Reaktionsgleichungen (a) bis (f)

Versuch 2: Spalten einer Disulfidbindung – Reduktion von Cystin mit Ammoniumthioglykolat

Geräte und Chemikalien: siehe Versuch 1

Durchführung und Beobachtung:

In einem Reagenzglas werden erneut 1 g Cystein in 10 mL Puffer-Lösung vollständig gelöst. Danach werden 5 Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Nach 15 – 30 Sekunden bildet sich ein weißer Niederschlag (vgl. Abb. 3c).

In einem nächsten Schritt gibt man 4 mL Ammoniumthioglykolat-Lösung in das Reagenzglas und stellt das Reagenzglas in ein Wasserbad (Temperatur mindestens 60 °C). Nach 1 – 2 Minuten (in Abhängigkeit von der Temperatur des Wasserbads) wird die Lösung klar. Diese klare Flüssigkeit verteilt man auf zwei Reagenzgläser. In das eine gibt man 2 – 3 mL der sodaalkalischen Nitroprussidnatrium-Lösung. Die Flüssigkeit verfärbt sich violett.

Erklärung und Interpretation:

Cystin wird durch Zugabe von Ammoniumthioglykolat wieder zu Cystein reduziert. Hierfür liefern einige mL sodaalkalische Nitroprussidnatrium-Lösung (Violett-färbung) den eindeutigen Nachweis.

Die Reaktion von Ammoniumthioglykolat mit Cystin läuft entsprechend der Reaktionsgleichungen (e) und (f) der Abb. 4 ab. Cystein kann in einem weiteren Schritt durch Zugabe von Wasserstoffperoxid wieder zu Cystin oxidiert werden. Der Vorgang der Oxidation bzw. Reduktion ist reversibel und die „Dauerwelle im Reagenzglas“ somit mehrmals wiederholbar.

Anmerkung

Um den Gang der Dauerwelle in der richtigen Reihenfolge nachzustellen, müsste zuerst das Cystin mit Ammoniumthioglykolat reduziert und das dabei entstehende Cystein mit Wasserstoffperoxid wieder oxidiert werden. Die Versuche sind auch in dieser Reihenfolge durchführbar, allerdings dauert die Reduktion von käuflichem Cystin mehrere Stunden, da hier der Zerteilungsgrad sehr gering ist. Auch gemörsertes Cystin besitzt noch einen geringen Zerteilungsgrad. Das frisch ausgefällte Cystin hingegen besitzt einen sehr hohen Zerteilungsgrad, so dass die Reduktion schnell ablaufen kann.

Literatur

- [1] Pfeifer, P. (2003). Chemie mit Haaren. Unt. Chem. 14/75, 12 – 15.
- [2] Zahn, H. (1989). Das Haar aus der Sicht des Chemikers. Chem. Unserer Zeit 23/5, 141 – 150.
- [3] Sengpiel, E. (1994). Kosmetik – Chemie. Schroedel Verlag, Hannover.
- [4] Jany, P., Diekmann, K., Lipp-Thoben, H., Lück, D. (2009). Friseurfachkunde. 6. überarbeitete Aufl. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden.